



Ana Marta Pereira do Carmo

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Produção de Biocombustíveis a partir
da Biomassa: melhoria da resistência
do zeólito ZSM-5 aos compostos
fenólicos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Inês Sofia Biscaya Semedo Pereira
da Graça, Investigadora Pós-Doutoramento, IST/UTL

Co-Orientadores: Professor Doutor José Manuel Madeira
Lopes, Professor Associado, IST/UTL

Professora Doutora Isabel Maria de
Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Professora
Associada, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Doutora Maria Madalena Alves Campos de Sousa
Dionísio Andrade

Arguente: Doutora Inês Alexandra Margado do Nascimento Matos

Vogais: Doutora Inês Sofia Biscaya Semedo Pereira da Graça

Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro
da Fonseca



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março, 2013

Ana Marta Pereira do Carmo

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Produção de Biocombustíveis a partir da Biomassa:
melhoria da resistência do zeólito ZSM-5 aos
compostos fenólicos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Inês Sofia Biscaya Semedo Pereira
da Graça, Investigadora Pós-Doutoramento, IST/UTL

Co-Orientadores: Professor Doutor José Manuel Madeira
Lopes, Professor Associado, IST/UTL

Professora Doutora Isabel Maria de
Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Professora
Associada, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Doutora Maria Madalena Alves Campos de Sousa
Dionísio Andrade

Arguente: Doutora Inês Alexandra Margado do Nascimento Matos

Vogais: Doutora Inês Sofia Biscaya Semedo Pereira da Graça

Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da
Fonseca

Março 2013

Copyright © Ana Marta Pereira do Carmo, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Porque a vida é uma longa jornada, na qual é impossível vencer sem o apoio, a compreensão, a esperança e o ombro amigo, quero agradecer:

Em primeiro e com grande agradecimento, sem dúvida, para a Doutora Inês Sofia Biscaya Semedo Pereira da Graça e para o Professor Doutor José Manuel Madeira e Lopes, orientadores desta tese. Tenho a agradecer-lhes a oportunidade que me deram para realizar o meu trabalho, aceitando-me como sua aluna de mestrado, mostrando sempre muita simpatia, disponibilidade, incentivo, sugestões, interesse e todas as condições necessárias para desenvolver a minha tese.

Além disso, é de salientar todos os conhecimentos científicos transmitidos e força para escrever cada capítulo desta tese, que me transmitiram durante a realização da minha tese, tendo sido muito enriquecedor.

Um especial agradecimento para a Professora Doutora Isabel Fonseca pela sua enorme simpatia, dedicação e ajuda sempre demonstrada.

Aos meus pais, João e Isabel do Carmo, pelo apoio incondicional que deram, a motivação para continuar a lutar por aquilo que acredito, o carinho e o amor que sempre me deram. Sem vocês não seria possível ter atingido os meus objectivos e chegar a esta etapa da minha vida.

Ao meu irmão, avó, tio e tia, que sempre me apoiaram e me encorajaram sendo fundamental.

A todos os meus amigos, por serem sempre um ombro amigo nos bons e maus momentos. Obrigada pela compreensão, amizade e todos os momentos que todos me proporcionaram.

Aos meus colegas também pela compreensão, todo o apoio prestado e força que me deram ao longo de todo o meu percurso escolar.

Um OBRIGADO, muito sincero, a todos vocês.

Resumo

A produção de biocombustíveis provenientes da biomassa lignocelulósica poderá ser efectuada através do processamento conjunto de cargas convencionais do processo de *Cracking* Catalítico (FCC) e bio-óleos hidrotratados. Contudo, estes bio-óleos contêm compostos fenólicos, os quais reduzem o efeito de um dos aditivos mais utilizados no catalisador de FCC, o zeólito ZSM-5. Assim, numa tentativa de atenuar o impacto das moléculas fenólicas, procedeu-se à dessilicação do zeólito ZSM-5. Este trabalho consistiu no estudo da influência destes compostos sobre a actividade de zeólitos ZSM-5 com diferentes graus de dessilicação, tendo-se variado a temperatura, o tempo de tratamento e a concentração de solução básica.

Verificou-se que a dessilicação conduziu a um aumento da mesoporosidade e da área de superfície externa, sem ocorrerem alterações significativas da microporosidade e cristalinidade, o que levou ao aumento da conversão do n-heptano e do metilciclohexano, devido a uma melhoria nas propriedades de difusão.

Os ensaios catalíticos realizados na presença de fenol revelaram que o impacto desta molécula oxigenada está dependente do grau de dessilicação e do tipo de hidrocarboneto presente na alimentação, principalmente no início da reacção. Observou-se que é possível atenuar o efeito desactivante do fenol em cerca de 90% através da dessilicação, recorrendo a um grau de dessilicação não muito acentuado para o n-heptano e a um tratamento alcalino mais severo para o metilciclohexano. Contudo, esta redução do impacto do fenol à custa do aumento da mesoporosidade não implica uma redução da selectividade de forma do ZSM-5.

Conclui-se que poderá ser vantajoso utilizar, no processo de FCC, zeólitos ZSM-5 dessilicados como aditivos, aquando da incorporação de bio-óleos, visto que estes levam a uma redução do impacto dos compostos fenólicos, sem haver alteração da selectividade de forma.

Palavras-chave: *Cracking* catalítico, bio-óleos, co-processamento, compostos fenólicos, zeólito ZSM-5, dessilicação.

Abstract

An option to produce biofuels could consist in the co-processing of conventional Fluid Catalytic Cracking (FCC) feedstocks and hydrotreated bio-oils derived from lignocellulosic biomass. However, the bio-oils contain phenolic compounds, which are known to reduce the effect of one of the most used FCC catalyst additives, the ZSM-5 zeolite. Thus, in order to decrease the phenolic compounds impact on the ZSM-5 zeolite, desilication treatments were performed. The aim of the thesis was to study the effect of these compounds on the activity of ZSM-5 zeolites presenting different desilication degrees, which were obtained by changing the temperature, treatment time and basic solution concentration.

It was observed that the desilication treatments lead to an increase of both the mesoporosity and external surface area, without significantly changing the microporosity and the crystallinity, being responsible for an enhancement of the n-heptane and methylcyclohexane conversions due to improved molecules diffusion.

The catalytic tests accomplished in the presence of phenol revealed that the impact of this oxygenated molecule is dependent on the desilication degree and type of hydrocarbon present in the feed, mainly at the beginning of the reaction. In fact, it is possible, by desilication, to reduce the phenol deactivating effect in about 90%, using mild desilication conditions for n-heptane and a more severe alkaline treatment for methylcyclohexane. Furthermore, despite the lower phenol impact observed due to the increase of the mesoporosity, there were no changes in the ZSM-5 shape selectivity.

Hence, the use of desilicated ZSM-5 zeolites as additives in the FCC process may be advantageous when using bio-oils, since they allow reducing the phenolic compounds effect, without compromising the ZSM-5 shape selectivity.

Keywords: Catalytic cracking, bio-oils, co-processing, phenolic compounds, zeolite, desilication.

Índice

1. Introdução	1
2. Estudo bibliográfico	3
2.1. Integração da Biomassa em refinarias de Petróleo	3
2.1.1. Conversão de Biomassa Lignocelulósica em Bio-óleos	4
2.1.2. Co-processamento dos bio-óleos com as actuais cargas do processo de <i>cracking</i> catalítico (FCC)	5
2.1.3. Viabilidade do co-processamento	6
2.2. <i>Cracking</i> catalítico em leito fluidizado	6
2.2.1. Unidade de <i>cracking</i> catalítico em leito fluidizado	7
2.2.2. Catalisador FCC	8
2.2.3. Matérias-primas e produtos do FCC convencional	8
2.3. Zeólitos	8
2.3.1. Estrutura	9
2.3.2. Acidez	10
2.3.3. Selectividade de forma	11
2.3.4. Zeólito ZSM-5	12
2.3.4.1. Dessilicação	14
2.4. Reacções em catalisadores FCC	17
2.4.1. Reacções de <i>cracking</i>	17
2.4.1.1. Mecanismo <i>cracking</i> clássico	17
2.4.1.2. Mecanismo de <i>cracking</i> protolítico	18
2.4.2. Reacções de oligomerização	19
2.4.3. Reacções de transferência de Hidrogénio	20
2.5. Desactivação de catalisadores de FCC	21
2.5.1. Coque	22
2.5.2. Mecanismos de formação de coque	23

3.	Técnicas Experimentais	25
3.1.	Preparação do catalisador.....	25
3.1.1.	Procedimento de dessilicação	25
3.1.2.	Procedimento de permuta iónica.....	26
3.1.3.	Calcinação	27
3.2.	Caracterização físico-química	27
3.2.1.	Análise elementar.....	27
3.2.2.	Termogravimetria.....	28
3.2.3.	Difracção de raios-X	29
3.2.4.	Adsorção de azoto	30
3.3.	Testes catalíticos.....	33
3.3.1.	Instalação catalítica e condições experimentais	33
3.3.2.	Avaliação dos catalisadores utilizados: conversão, rendimento e selectividade	35
4.	Resultados experimentais	37
4.1.	Caracterização dos catalisadores preparados	37
4.1.1.	Análise elementar.....	37
4.1.2.	Termogravimetria.....	38
4.1.3.	Difracção de raios-X	39
4.1.4.	Adsorção de azoto	40
4.2.	Testes Catalíticos.....	45
4.2.1.	<i>Cracking</i> do n-heptano	45
4.2.1.1.	Mecanismo reaccional.....	45
4.2.2.	Transformação do n-heptano puro- influência da dessilicação.....	47
4.2.2.1.	Actividade e desactivação	47
4.2.2.2.	Distribuição de produtos.....	52
4.2.3.	Transformação do n-heptano com fenol- efeito da dessilicação:	54
4.2.3.1.	Actividade e desactivação	54
4.2.3.2.	Efeito do fenol na porosidade e estimativa da quantidade de fenol acumulado	58

4.2.3.3.	Distribuição de produtos.....	59
4.2.4.	<i>Cracking</i> do metilciclohexano	61
4.2.4.1.	Mecanismo reaccional.....	61
4.2.5.	Transformação do metilciclohexano puro- influência da dessilicação.....	62
4.2.5.1.	Actividade e desactivação	62
4.2.5.2.	Distribuição de produtos.....	66
4.2.6.	Transformação do metilciclohexano com fenol- Efeito da dessilicação:	68
4.2.6.1.	Actividade e desactivação	68
4.2.6.2.	Efeito do fenol na porosidade e estimativa da quantidade de fenol acumulado	72
4.2.6.3.	Distribuição dos produtos.....	73
5.	Conclusões.....	75
6.	Bibliografia.....	77

Índice de Figuras

Figura 2.1- Evolução da produção de biocombustíveis ao longo do tempo [4].....	3
Figura 2.2- Unidade FCC [1].....	7
Figura 2.3- Estrutura do zeólito [23].....	9
Figura 2.4- Centros ácidos (a) de Brönsted e (b) de Lewis [28].....	10
Figura 2.5- Estrutura do zeólito ZSM-5 [36].....	13
Figura 2.6- Tratamento alcalino [43].	15
Figura 2.7- Representação esquemática da influência da razão Si/Al no tratamento de dessilicação de zeólitos MFI em soluções de NaOH [18,43].	16
Figura 2.8- Mecanismo do cracking clássico para uma molécula de alcano (RH) consistindo de um passo de transferência de hidrogénio para um ião carbénio mais pequeno ($R1^+$) seguido de cisão- β [51].....	18
Figura 2.9- Mecanismo do <i>cracking</i> protolítico [51].	19
Figura 2.10- Mecanismo de oligomerização- <i>cracking</i> [51].	20
Figura 2.11- Modos de desactivação do zeólito ZSM-5 [58].	23
Figura 3.1- Montagem usada para a dessilicação.	26
Figura 3.2- Montagem usada para a permuta iónica.	27
Figura 3.3- Perfil de temperaturas da calcinação (TA-Temperatura ambiente).....	27
Figura 3.4- Curva de decomposição térmica [61].....	28
Figura 3.5- Difractograma típico de uma amostra zeolítica [65].	30
Figura 3.6- Representações gráficas do método t para sólidos a) não porosos, b) mesoporosos, c) microporosos, d) micro- e mesoporosos [22].	31
Figura 3.7- Determinação pelo método t do volume microporoso e área de superfície externa [66].....	33
Figura 3.8- Perfil de temperaturas do pré-tratamento.	34
Figura 3.9- Perfil de temperaturas da coluna do GC.....	34
Figura 3.10- Esquema da unidade experimental.	35
Figura 4.1- Difractogramas para a amostra de partida e amostras dessilicadas.....	39
Figura 4.2- Isotérmicas de adsorção (símbolos abertos) e dessorção (símbolos fechados) para as amostras a) ZSM-5 partida; b)ZD0,2/30/40; c)ZD0,3/30/40; d) ZD0,2/30/60; e)ZD0,2/45/60; f)ZD0,2/60/60; g)ZD0,3/30/60; h) ZD0,3/60/60.	42
Figura 4.3- Mecanismo de cisão- β para o <i>cracking</i> do n-heptano [14].....	46
Figura 4.4- Conversão em função do tempo de reacção para o zeólito de partida ZSM-5 (✱) e para os zeólitos dessilicados: ZD0,2/30/40(◇); ZD0,3/30/40(◆);ZD0,2/30/60(○);ZD0,2/45/60(x); ZD0,2/60/60(□);ZD0,3/30/60(●);ZD0,3/60/60(■).....	47

Figura 4.5- Evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para a amostra de partida ZSM-5 (✱) e para as amostras dessilicadas a) para uma concentração de NaOH de 0,2M: ZD0,2/30/60 (○); ZD0,2/45/60 (X); ZD0,2/60/60 (□) e b) para uma concentração de NaOH de 0,3M: ZD0,3/30/60 (●); ZD0,3/60/60(■).....	49
Figura 4.6- Evolução da conversão do n-heptano ao longo da temperatura da reacção para a amostra de partida ZSM-5 (✱) e para as amostras dessilicadas a) para uma concentração de NaOH de 0,2M: ZD0,2/30/40 (◇); ZD0,2/30/60 (○) e b) para uma concentração de NaOH de 0,3M: ZD 0,3/30/40 (◆); ZD0,3/30/60 (●).	50
Figura 4.7- Evolução da conversão do n-heptano ao longo da concentração da base para a amostra de partida (✱) ZSM-5 e para as amostras dessilicadas: a) ZD0,2/30/40 (◇); ZD0,3/30/40 (◆); b) ZD0,2/30/60 (○); ZD0,3/30/60 (●); c) ZD0,2/60/60 (□); ZD0,3/60/60 (■).....	51
Figura 4.8- Evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para a amostra de partida ZSM-5 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).....	55
Figura 4.9- Evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para as amostras dessilicadas a) ZD0,2/30/40; b) ZD0,3/30/40 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).....	55
Figura 4.10- Evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para as amostras dessilicadas a) ZD0,2/30/60; b) ZD0,2/45/60 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).....	55
Figura 4.11- Evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para as amostras dessilicadas a) ZD0,2/60/60; b) ZD0,3/30/60 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).....	56
Figura 4.12- Evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para a amostra dessilicada ZD0,3/60/60 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).....	56
Figura 4.13- <i>Cracking</i> protolítico: Quebra da ligação C-C [76].....	61
Figura 4.14- <i>Cracking</i> protolítico: Quebra da ligação C-H [76].....	61
Figura 4.15 - <i>Cracking</i> do carbocatião metilciclohexil por cisão-β.	62
Figura 4.16- Conversão em função do tempo de reacção para o zeólito de partida ZSM-5 (✱) e para os zeólitos dessilicados: ZD0,2/30/40(◇); ZD0,3/30/40(◆); ZD0,2/30/60(○); ZD0,2/45/60(x); ZD0,2/60/60(□); ZD0,3/30/60(●); ZD0,3/60/60(■).....	62
Figura 4.17- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção para a amostra de partida ZSM-5 (✱) e para as amostras dessilicadas a) para uma concentração de NaOH de 0,2M: ZD0,2/30/60 (○); ZD0,2/45/60 (X); ZD0,2/60/60 (□) e b) para uma concentração de NaOH de 0,3M: ZD0,3/30/60 (●); ZD0,3/60/60(■).....	64

Figura 4.18- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo da temperatura da reacção para a amostra de partida ZSM-5 (✖) e para as amostras dessilcadas a) para uma concentração de NaOH de 0,2M: ZD0,2/30/40 (◇); ZD0,2/30/60 (○) e b) para uma concentração de NaOH de 0,3M: ZD 0,3/30/40 (◆); ZD0,3/30/60 (●).	65
Figura 4.19- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo da concentração da base para a amostra de partida (✖) ZSM-5 e para as amostras dessilcadas: a) ZD0,2/30/40 (◇); ZD0,3/30/40 (◆); b) ZD0,2/30/60 (○); ZD0,3/30/60 (●); c) ZD0,2/60/60 (□); ZD0,3/60/60 (■).	66
Figura 4.20- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção para a amostra de partida ZSM-5 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).	69
Figura 4.21- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção para as amostras dessilcadas a) ZD0,2/30/40; b) ZD0,3/30/40 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).	69
Figura 4.22- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção para as amostras dessilcadas a) ZD0,2/30/60; b) ZD0,2/45/60 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).	69
Figura 4.23- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção para as amostras dessilcadas a) ZD0,2/60/60; b) ZD0,3/30/60 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).	70
Figura 4.24- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção para a amostra dessilcada ZD0,3/60/60 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).	70

Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Condições operatórias e rendimentos típicos para os processos termoquímicos.....	4
Tabela 2.2- Características dos poros de alguns peneiros moleculares.....	10
Tabela 3.1- Fórmula da célula unitária e características texturais do zeólito HZSM-5.	25
Tabela 3.2- Amostras estudadas e respectivas condições experimentais utilizadas.....	26
Tabela 4.1- Al e Si extraídos e razão Si/Al para diferentes amostras.	37
Tabela 4.2- % Perda de água na saturação para o zeólito de partida e para os zeólitos dessilicados.....	38
Tabela 4.3- Cristalinidade determinada para as amostras dessilicadas	40
Tabela 4.4- Caracterização textural para a amostra de partida e para as amostras dessilicadas. .	43
Tabela 4.5- Quantidade de carbono acumulada após 60 min de reacção.	48
Tabela 4.6- Comparação dos resultados obtidos na adsorção de N ₂ para as amostras frescas e após 60 min de reacção.	48
Tabela 4.7- Selectividades dos produtos a 2 minutos de reacção para a transformação do n-heptano, a conversão constante, para as amostras ZD0,2/60/60 e ZD0,3/30/60.....	53
Tabela 4.8- Quantidade de carbono na presença e ausência de fenol, após 60 min de reacção...	57
Tabela 4.9- Perda de actividade relativa após 2 e 60 min de reacção para as diferentes amostras, devida ao efeito do fenol.	57
Tabela 4.10- Comparação dos resultados da adsorção de N ₂ na presença e ausência de fenol, após 60 min de reacção.	58
Tabela 4.11- Quantidade de fenol acumulado após 60 minutos de reacção.	59
Tabela 4.12- Selectividades dos produtos após 2 minutos de reacção para a transformação do n-heptano com fenol, para as amostras ZD0,2/60/60 e ZD0,3/30/60.....	60
Tabela 4.13- Quantidade de carbono acumulado após 60 minutos de reacção, para as diversas amostras.....	63
Tabela 4.14- Comparação dos resultados obtidos na adsorção N ₂ para as amostras frescas e após 60 minutos de reacção.	63
Tabela 4.15- Selectividade dos produtos após 2 minutos de reacção para as amostras ZD0,2/30/60 e ZD0,3/30/40.	67
Tabela 4.16- Quantidade de carbono na presença e ausência de fenol, após 60 minutos de reacção.	70
Tabela 4.17- Perda de actividade relativa para a transformação de metilciclohexano devido ao efeito do fenol.	71
Tabela 4.18- Comparação dos resultados da adsorção de N ₂ na presença e ausência de fenol, após 60 minutos de reacção.	72
Tabela 4.19- Quantidade de fenol acumulado após 60 minutos de reacção.	73

1. Introdução

A crescente preocupação com os problemas ambientais, principalmente os relacionados com a emissão de dióxido de carbono para a atmosfera, e o declínio das reservas petrolíferas tem levado a uma crescente procura de fontes de energia renováveis que possam ser utilizadas para produzir combustíveis para o sector dos transportes. Uma alternativa poderá ser a utilização de biomassa lignocelulósica nas actuais refinarias de petróleo. Assim sendo, a produção de biocombustíveis poderá ser efectuada através do co-processamento de cargas convencionais da unidade de *cracking* catalítico (FCC) e bio-óleos derivados da biomassa lignocelulósica.

Ao longo dos anos, as unidades de FCC têm revelado uma grande versatilidade, sendo possível operá-las de modo a que, mediante a introdução de um tipo de alimentação, a utilização de um determinado catalisador e o ajuste das condições operatórias, seja possível maximizar os rendimentos em gasolina, gasóleo ou olefinas leves. O catalisador de FCC tem na sua constituição o zeólito Y, como componente activo, sendo um dos aditivos mais utilizados o zeólito ZSM-5, o qual é adicionado ao catalisador para aumentar o índice de octanas da gasolina e a produção de olefinas leves.

As cargas do processo de FCC são tradicionalmente compostas por parafinas, naftenos, aromáticos e algumas moléculas contendo hétero-átomos, como azoto e enxofre. A utilização de bio-óleos vai, portanto, levar a uma mudança na composição da alimentação do processo de FCC, dado o seu elevado teor em moléculas oxigenadas. Estas conferem também aos bio-óleos algumas características indesejáveis para utilização como combustíveis, tais como imiscibilidade com hidrocarbonetos, instabilidade térmica e química, elevada tendência para polimerizar, etc... Daí que se seja necessário proceder a uma hidrodesoxigenação prévia dos bio-óleos antes do co-processamento. Contudo, a remoção dos compostos fenólicos é extremamente difícil, pelo que estes vão permanecer nos bio-óleos hidrotratados.

Os compostos fenólicos ao serem introduzidos nas unidades de FCC aquando do co-processamento são responsáveis por uma diminuição do efeito aditivo do ZSM-5, como resultado da sua forte adsorção nos centros ácidos do catalisador e pouca capacidade para se difundir no interior da estrutura deste zeólito.

Esta tese tem como objectivo melhorar a resistência do zeólito ZSM-5 aos compostos fenólicos, modificando-o por tratamento de dessilicação, de forma a criar mesoporos e, por conseguinte, melhorar a difusão das moléculas fenólicas no interior da estrutura deste zeólito, mas preservando a sua selectividade de forma característica. Assim, diversas amostras foram preparadas com distintos graus de dessilicação, tendo-se variado o tempo de tratamento, a temperatura e a concentração de NaOH utilizada. Avaliou-se o impacto da presença dos compostos fenólicos sobre a actividade, selectividade e estabilidade dos diferentes zeólitos

dessilicados, comparando os resultados obtidos com os do zeólito ZSM-5 de partida, de forma a verificar se houve diminuição do efeito negativo dos compostos oxigenados. Escolheu-se o fenol como molécula modelo dos bio-óleos hidrotratados e o n-heptano e o metilciclohexano como hidrocarbonetos modelo para as cargas tradicionais do processo de FCC.

No capítulo 2, é apresentado um estudo bibliográfico, no qual se introduz a integração da biomassa nas refinarias de petróleo e em que se descreve a estrutura do zeólito ZSM-5, bem como as técnicas utilizadas para a criação de mesoporosidade, mais aprofundadamente a técnica de dessilicação. Neste capítulo também se faz uma breve referência às principais reacções do processo de *cracking* catalítico e às formas de desactivação dos catalisadores de FCC. No capítulo 3, apresentam-se o procedimento experimental de dessilicação, todas as técnicas de caracterização utilizadas, tais como a análise elementar, a difracção de raios X, a termogravimetria e a adsorção de azoto, e a unidade experimental onde foram realizados os testes catalíticos. O capítulo 4 é relativo à apresentação e discussão dos resultados de caracterização e testes catalíticos, terminando esta tese com o capítulo 5, no qual se expõem as principais conclusões deste trabalho.

2. Estudo bibliográfico

2.1. Integração da Biomassa em refinarias de Petróleo

Nos últimos anos, o Homem tem sido confrontado com a diminuição das reservas de petróleo, bem como o aumento das emissões de gases de efeito de estufa, tais como CO₂, decorrentes da queima dos combustíveis fósseis. Assim, é necessário encontrar e desenvolver novas fontes de energia, que apresentem um menor impacto ambiental.

Uma alternativa que poderá surgir é a utilização de biomassa (constituída por produtos e resíduos agrícolas, florestais e pela fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos) [1]. Esta é uma fonte barata, renovável e abundante de carbono, e é um dos poucos recursos que mostra um elevado potencial para satisfazer desafios de energia sustentável e, portanto, espera-se um crescimento da sua utilização no futuro [2]. Para além disso, a biomassa é, até ao momento, a única fonte renovável de carbono possível de ser convertida em combustíveis para o sector dos transportes [3].

Existem diferentes tipos de biomassa [3]:- os triglicéridos e os açúcares que são usados como matéria-prima para produzir biocombustíveis de 1ª geração, a biomassa lignocelulósica (resíduos florestais ou agrícolas) que dá origem aos biocombustíveis de 2ª geração e, por último, as algas que produzem biocombustíveis de 3ª geração ou avançados, que se encontram numa fase inicial de desenvolvimento.

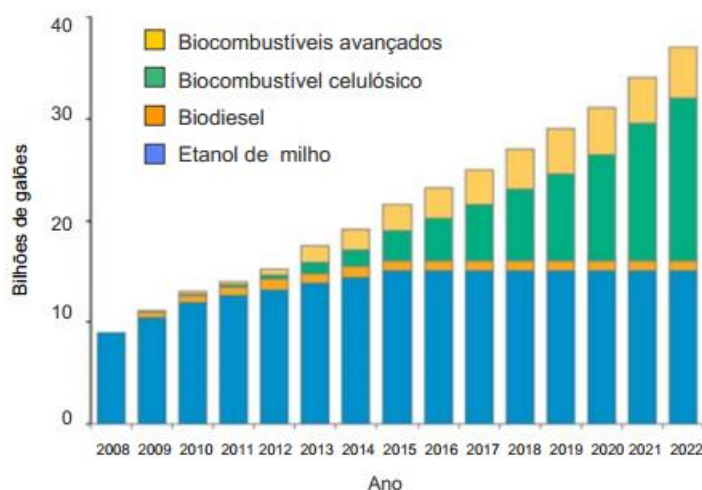


Figura 2.1- Evolução da produção de biocombustíveis ao longo do tempo [4].

É possível verificar pela Figura 2.1, que está previsto um aumento progressivo da produção dos biocombustíveis de 2ª geração e avançados, relativamente aos biocombustíveis de 1ª geração (biodiesel e etanol de milho). Isto deve-se ao facto de a produção destes últimos entrar em competição com a alimentação humana pela utilização de terrenos agrícolas [4], pois

os biocombustíveis de 1ª geração são produzidos a partir de cereais e produtos agrícolas (cana-de-açúcar, trigo, milho).

Assim sendo, é mais vantajosa a produção de biocombustíveis de 2ª geração.

2.1.1. Conversão de Biomassa Lignocelulósica em Bio-óleos

Os biocombustíveis de segunda geração são obtidos a partir de uma matéria-prima designada por -biomassa lignocelulósica. Esta é uma mistura complexa de 3 tipos de polímeros naturais constituídos por carboidratos: celulose ($C_6H_{10}O_5$, polímero de glicose), hemicelulose (mistura de polímeros de hexoses e pentoses) e lignina ou lenhina (macromolécula polímeros de propil-fenol) [1,2].

Esta biomassa lignocelulósica necessita, pois, de ser processada de forma a dar origem a combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, que possam ser usados para gerar electricidade, fornecer calor ou como biocombustíveis líquidos. Essa conversão pode ser feita a partir de processos bioquímicos (por exemplo, a fermentação) ou termoquímicos (a pirólise, gaseificação ou combustão).

Na Tabela 2.1, comparam-se as condições operatórias e os rendimentos nas fracções líquidas, sólidas e gasosas dos diversos processos termoquímicos [5].

Tabela 2.1- Condições operatórias e rendimentos típicos para os processos termoquímicos.

Processo	Condições operatórias	Rendimentos		
		Líquido	Sólido	Gás
Pirólise rápida	Temperatura moderada (450°C-550°C)			
	Tempo de residência curto (< 2 s)	75%	12%	13%
	Baixa granulometria			
Combustão	Temperatura baixa (400-450°C)			
	Tempo de residência curto	30%	35%	35%
	Partículas grandes			
Gaseificação	Temperatura elevada (900°C)			
	Tempo de residência longo	5%	10%	85%

Como se pode observar pela Tabela 2.1, consoante o tipo de produto pretendido, líquido, sólido ou gasoso, assim se pode optar pela conversão da biomassa lignocelulósica por pirólise, combustão ou gaseificação. Assim sendo, a principal tecnologia que visa converter a biomassa lignocelulósica numa fracção líquida significativa que possa posteriormente ser utilizada como combustível para o sector dos transportes, o denominado bio-óleo, é a pirólise rápida.

O bio-óleo produzido é um líquido de coloração acastanhada que tem um odor característico de fumaça, cuja composição elementar é próxima à da biomassa. O bio-óleo obtido pelo processo de pirólise rápida da biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de diversos compostos oxigenados [1], resultantes da despolimerização e da fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina, e água, podendo ainda conter pequenas partículas de carvão e metais dissolvidos oriundos das cinzas.

2.1.2. Co-processamento dos bio-óleos com as actuais cargas do processo de *cracking* catalítico (FCC)

Uma das opções para a produção de biocombustíveis poderá ser o co-processamento dos bio-óleos nas unidades de *cracking* catalítico, existentes nas actuais refinarias de petróleo.

No entanto, o bio-óleo apresenta várias características indesejáveis, tais como, teor elevado de O₂ (35-40%p/p) e de H₂O (15-30%), alta acidez, instabilidade térmica e química [11], imiscibilidade com hidrocarbonetos e menor poder calorífico quando comparado com o óleo combustível convencional (43 MJ/kg), sendo que os principais problemas do uso do bio-óleo como combustível são a baixa volatilidade, alta viscosidade, formação de coque e corrosividade [3]. Por esta razão, o bio-óleo tem que ser melhorado para ser usado como substituto do diesel ou gasolina. Este “upgrading” (melhoramento) dos bio-óleos pode ser levado a cabo por hidrodesoxigenação (HDO) [3]. Este tipo de hidrotratamentos já são actualmente utilizados nas refinarias para remoção principalmente do enxofre e do azoto, mas também do oxigénio, existentes nas cargas petrolíferas.

A aplicabilidade do processo de HDO tem sido estudada para melhorar o bio-óleo resultante da pirólise da biomassa de modo a permitir o co-processamento na unidade de FCC [9,11].

A hidrodesoxigenação (HDO) de bio-óleos envolve a presença de catalisadores heterogéneos sob pressão de hidrogénio a temperaturas moderadamente altas (300-600°C). No processo de HDO, o oxigénio reage com hidrogénio para formar água e ligações C-C saturadas [3,6,7].

De entre os compostos oxigenados existentes nos bio-óleos, a hidrodesoxigenação dos compostos fenólicos é considerada uma das etapas fulcrais deste processo, dado o carácter refractário destas moléculas, cuja força da ligação entre o oxigénio e o anel aromático é superior à dos restantes compostos oxigenados [9]. Assim sendo, é fundamental que haja uma operação composta por duas fases para se proceder à remoção destes compostos [8]. A primeira etapa, chamada de fase de estabilização do bio-óleo, é realizada a temperaturas baixas (200 a 300°C) para remover os compostos mais reactivos, tais como, cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos, os quais polimerizam. Nesta fase, também os compostos tais como éteres aromáticos e bifenois são

convertidos em fenóis, os quais que têm que ser removidos numa segunda etapa, com condições mais severas (temperatura mais elevada) [9,10]. A quantidade de compostos fenólicos no bio-óleo hidrotratado depende da severidade desta segunda etapa de HDO. Desta forma, haverá pois uma certa quantidade de compostos fenólicos que estarão ainda presentes no bio-óleo após o HDO, compostos estes que vão ser alimentados ao processo de FCC durante o co-processamento.

2.1.3. Viabilidade do co-processamento

Para avaliar a possibilidade de substituir, parcialmente, as matérias-primas do processo de FCC tradicional por bio-óleos hidrotratados, vários autores têm estudado a sua viabilidade, com o intuito de investigar a influência do co-processamento na qualidade dos produtos e actividade dos catalisadores de FCC.

Para tal, efectuou-se o co-processamento de cargas convencionais da unidade de FCC com cerca de 20% de bio-óleos hidrotratados, usando um catalisador de FCC, num reator de leito fixo [11,12]. Os resultados demonstraram que o rendimento em gasolina é semelhante ao obtido aquando do processamento das matérias-primas do processo de FCC tradicional. No entanto, verificou-se um ligeiro aumento da quantidade de coque [12].

Recentemente, analisou-se também a influência da presença de quantidades controladas de compostos oxigenados modelo sobre as propriedades dos catalisadores de *cracking* [13,14]. Numa primeira fase, foi realizado o *cracking* do metilciclohexano e do n-heptano na presença de fenol e guaiacol, utilizando os zeólitos HY e HZSM-5 puros. Constatou-se que o efeito dos compostos oxigenados é maior no caso do zeólito ZSM-5, devido às limitações impostas pelo seu estreito sistema de canais, que dificulta a dessorção das moléculas fenólicas e a sua difusão até ao exterior das cristalites do zeólito. O mesmo efeito foi verificado aquando da utilização de um catalisador de FCC e um aditivo comercial à base de ZSM-5. De facto, observou-se que, na presença de compostos oxigenados, há uma diminuição da capacidade do aditivo para converter os compostos de baixo índice de octanas presentes na gasolina em compostos mais leves, bem como de produzir olefinas [13,14]. Contudo, este efeito não se revelou muito pronunciado. Assim sendo, pode-se concluir que, desde que se adicione uma quantidade controlada de bio-óleo na carga do FCC, o co-processamento pode ser uma opção viável para a produção de bio-combustíveis.

2.2. Cracking catalítico em leito fluidizado

O *cracking* catalítico em leito fluidizado, FCC, processa fracções pesadas (destilado de vácuo, VGO), gerando produtos mais leves (gasolina e outros hidrocarbonetos), de maior valor

de mercado, através de reacções de *cracking*, utilizando catalisadores à base de zeólitos [1,15,19,22].

2.2.1. Unidade de *cracking* catalítico em leito fluidizado

A unidade de FCC (Figura 2.2) pode ser dividida em três fases [15,16,17,20]: reacção, separação e regeneração. Numa primeira fase, a carga pré-aquecida é introduzida na base do *riser* onde é misturada com o catalisador proveniente do regenerador. Devido ao aquecimento produzido pela mistura com o catalisador, a carga é vaporizada e sofre *cracking* ainda dentro do *riser* o que promove o aumento do volume da fase gasosa, com o consequente arrastamento das partículas de catalisador ao longo do *riser*. Durante a ascensão no *riser* (que tem um tempo de residência de 3-5 segundos), ocorre a deposição de quantidades significativas de coque no catalisador. A etapa de separação ocorre à saída do *riser*, onde dois ciclones em série promovem a separação entre os componentes gasosos (produtos da reacção de *cracking* e carga não transformada), que são enviados para a secção de fraccionamento, e as partículas de catalisador com coque. O catalisador, contendo entre 1 e 2 % de coque, é enviado para o stripper, onde é tratado com vapor de água para remoção de hidrocarbonetos, sendo posteriormente encaminhado de forma contínua para o regenerador. No regenerador, processa-se a combustão completa do coque mediante uma reacção com ar, a uma temperatura na gama de 700-750°C, produzindo-se dióxido de carbono e vapor de água. O tempo de residência no regenerador é de 10 a 20 minutos. Esta combustão gera o calor suficiente para tornar a unidade de *cracking* catalítico auto-suficiente em termos energéticos.

É de notar que neste processo há uma formação significativa (5-6% da carga) de compostos poliaromáticos pesados (coque) que ficam retidos no catalisador. O coque causa uma rápida desactivação, pelo que o catalisador tem de recircular continuamente entre o reactor e o regenerador.

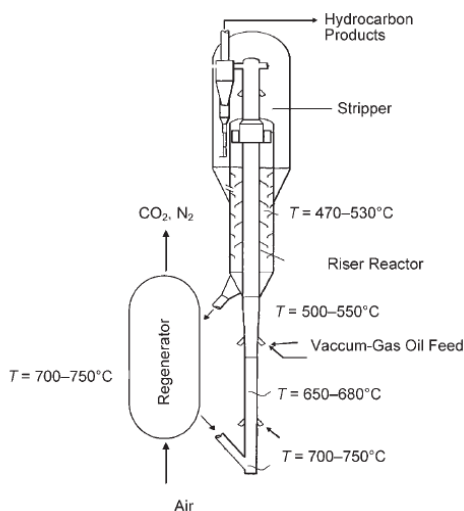


Figura 2.2- Unidade FCC [1].

2.2.2. Catalisador FCC

O catalisador de FCC apresenta-se sob a forma de microesferas com cerca de 60 μm de diâmetro. É constituído por um zeólito ácido faujasítico disperso numa matriz amorfa (cataliticamente activa), um diluente do tipo caulinite que permite a diluição das partículas de catalisador; e a um ligante [22]. Além disso, foram desenvolvidos uma série de aditivos (sendo o mais utilizado, o zeólito ZSM-5) que são introduzidos no catalisador durante a sua preparação ou sintetizados sob a forma de microesferas compatíveis com o catalisador. Estes têm como intuito aumentar o índice de octano da gasolina e a produção de olefinas e parafinas (C_3 , C_4), entre outros [16].

2.2.3. Matérias-primas e produtos do FCC convencional

A alimentação da unidade de FCC consiste, essencialmente, numa mistura de hidrocarbonetos com elevado número de átomos de carbono. Os tipos de hidrocarbonetos são geralmente classificados como: parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos. Contudo, os mais predominantes são as parafinas (o conteúdo de carbono parafínico é tipicamente entre 50% em peso e 65% em peso do total da alimentação) [15].

No processo de FCC existe um grande número de compostos formados, sendo os principais os gases leves (H_2 , C_1 , C_2), o GPL (Gás de petróleo liquefeito, C_3 , C_3^- , C_4 , C_4^-), a gasolina (nafta), o gasóleo leve (LCO), os resíduos e o coque no catalisador [16].

2.3. Zeólitos

Os zeólitos, são, tradicionalmente, alumino-silicatos e constituem uma grande classe de materiais microporosos cristalinos, podendo ser naturais (por exemplo, a mordenite) ou sintéticos (por exemplo, zeólito Y, ZSM-5). Uma das vantagens essenciais dos zeólitos sintéticos relativamente aos zeólitos naturais é precisamente a de permitir um ajuste exacto das suas propriedades, tais como a dimensão das cristalites, composição, polaridade, entre outros.

Ao longo dos anos, os zeólitos têm sido usados em três grandes áreas: permuta iónica, adsorção e, principalmente em catálise industrial (*cracking* catalítico, *hydrocracking*, isomerização) [17, 19,20]. O sucesso dos zeólitos na indústria como catalisadores heterogéneos deve-se às suas características, tais como: [18,19,20]

- Elevada área superficial, porosidade, alta estabilidade (hidro) térmica, acidez intrínseca e capacidade de limitar as espécies de metal activo;
- Propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicos a altamente hidrofílicos;

- Uma estrutura que permite a criação de centros activos, tais como centros ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- Uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de selectividade de forma, isto é, selectividade ao reagente, ao produto e ao estado de transição.

2.3.1. Estrutura

Estruturalmente, os zeólitos são polímeros inorgânicos complexos e cristalinos baseados num arranjo tridimensional constituída por tetraedros de sílcio, SiO_4 , e de alumínio, AlO_4^- , que se ligam entre si através de um átomo de oxigénio comum (como está representado na Figura 2.3) para formar subunidades e, finalmente, enormes redes constituídas por blocos idênticos (as malhas elementares) [17,21,22,24].

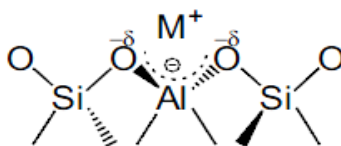


Figura 2.3- Estrutura do zeólito [23].

Podem ser representados pela seguinte fórmula empírica genérica [23]:

$$M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$$

cujo n é a valência do catião M , $x+y$ o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- por malha elementar e y/x a razão atómica Si/Al, que pode variar desde o valor mínimo de 1 (Regra de Loewenstein) até infinito [22,24].

A maior parte dos zeólitos pode ser classificada em três categorias, definida pelo número de átomos de oxigénio (ou átomos T) presentes nas aberturas dos microporos mais largos [21,22, 25]:

- Zeólitos de poros pequenos: aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,30 a 0,45nm;
- Zeólitos de poros intermédios: aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45 a 0,60nm (é o caso do zeólito ZSM-5);
- Zeólitos de poros largos: aberturas com 12 átomos T e diâmetros livres de 0,60 a 0,80 nm (é o caso do zeólito Y).

Para designar as estruturas zeolíticas, a Comissão da “International Zeolite Association” (IZA) utilizou um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química [22,26], como se pode observar na Tabela 2.2. Nesta

tabela, apresentam-se também as principais características dos sistemas porosos dos zeólitos Y e ZSM-5.

Tabela 2.2- Características dos poros de alguns peneiros moleculares.

Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade	Tamanho dos poros	Diâmetro dos poros (Å)
Zeólito Y	FAU	Canais nas três direcções x,y,z	Grande	7,4
Zeólito ZSM-5	MFI	Canais nas três direcções x,y,z	Médio	5,3x5,6

2.3.2. Acidez

A maior parte das transformações de hidrocarbonetos nos zeólitos ácidos, tais como as reacções de *cracking* catalítico, são catalisadas por centros ácidos de Brönsted (Figura 2.4) [27,28]. Este tipo de centros está associado à presença de cargas negativas dos tetraedros de alumínio, as quais são normalmente compensadas por catiões.

Em zeólitos ácidos, as cargas negativas são neutralizadas por protões (H^+), resultando na formação de grupos OH em ponte (Al(OH)Si), estando o protão ligado ao átomo de O da rede e este aos átomos Si e Al [29].

Por outro lado, a acidez de Lewis (Figura 2.4) corresponde à existência de espécies capazes de aceitar um par de electrões. Normalmente, os centros de Lewis estão associados à formação de espécies de alumínio extra-rede (EFAL), oriundas de processos de desaluminação e à presença de átomos de alumínio, coordenados de forma trigonal em defeitos estruturais da rede do zeólito [22,28]. Estes centros do catalisador não intervêm directamente nas reacções, embora possam aumentar a força ácida dos centros protónicos circundantes [22].

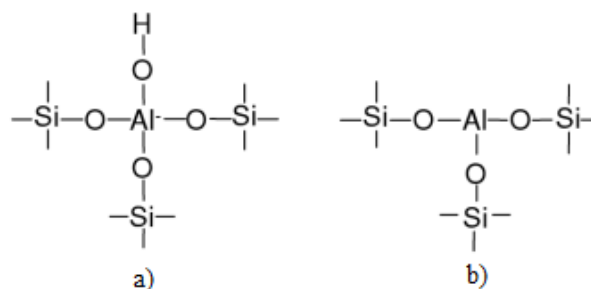


Figura 2.4- Centros ácidos (a) de Brönsted e (b) de Lewis [28]

É de salientar que, muitas vezes, estão presentes nos catalisadores zeolíticos outros grupos hidroxilo, os grupos silanol (O-Si-OH-O), que apesar de terem uma acidez geralmente fraca, esta pode todavia ser suficiente para catalisar reacções fáceis [22].

Na catálise ácida, a actividade dos centros protónicos depende da sua localização (acessibilidade) e, por vezes, também da sua proximidade [22].

A reactividade e selectividade dos zeólitos como catalisadores ácidos são também determinadas pela quantidade e força de centros ácidos (quanto maior é a força, maior é a actividade) [30].

Relativamente à localização dos centros activos, evidentemente, os centros localizados em microporos demasiado pequenos para serem acessíveis às moléculas de reagente são inactivos. No entanto, mesmo para os centros acessíveis, a actividade pode ser significativamente afectada quer por limitações difusionais, quer por impedimentos estereoquímicos à formação de intermédios reaccionais e/ou estados de transição, ou aumentada pelo confinamento das moléculas de reagente nos microporos [22,31].

Quanto à proximidade dos centros protónicos, este parâmetro tem um efeito significativo sobre a sua força. O aumento da força ácida com a diminuição da densidade dos centros explica-se pela maior electronegatividade do Si comparativamente à do Al. Tal facto, traduz-se numa transferência electrónica mais elevada do O para o Si e, portanto, também entre o H e o O, conduzindo assim a um carácter iónico mais pronunciado da ligação O-H. A força ácida atinge o seu valor máximo desde que os centros ácidos estejam isolados, isto é, quando não existirem na rede átomos de Al vizinhos [22].

O número máximo de centros ácidos protónicos é igual ao número de átomos de alumínio (tetraédricos) na rede. Como os átomos de alumínio não podem estar adjacentes (segundo a regra de Loewenstein não existe Al-O-Al na rede), o número máximo de centros protónicos obtém-se para uma razão Si/Al de 1 [22].

2.3.3. Selectividade de forma

O conceito de selectividade de forma, proposto pela primeira vez por Weisz e Frilet [25], teve um enorme impacto no desenvolvimento de processos catalisados por zeólitos e não é exagerado dizer que sejam quais forem as reacções e tipo de catálise, a selectividade de forma desempenha um papel essencial. Esta engloba efeitos puramente geométricos (por exemplo, falta de espaço para algumas reacções) e efeitos cinéticos ligados à difusão molecular. Os centros ácidos da superfície não apresentam qualquer tipo de selectividade de forma, o que para alguns processos catalíticos pode comprometer o seu rendimento global.

A selectividade de forma dos zeólitos deve-se ao facto de a maior parte dos seus centros activos estarem localizados nas cavidades, nas intersecções de canais ou nos canais do sistema

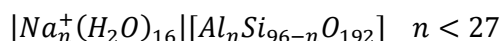
poroso dos zeólitos, cujas dimensões são próximas da das moléculas. Estes poros podem, pois, ser considerados como verdadeiros nanorreactores (ou reactores moleculares) [25], compreendendo-se facilmente que a disposição destes nanorreactores nas cristalites, bem como a sua forma e tamanho possam determinar a velocidade, a estabilidade e a selectividade das reacções. Evidentemente, a este efeito da forma dos poros dos zeólitos adicionam-se as características dos centros activos [22].

Actualmente, as três principais teorias de selectividade de forma são a selectividade de forma para os reagentes, para os produtos e para os estados de transição [21]. A selectividade de forma para os reagentes está na base do processo *Selectoforming* desenvolvido pela Mobil o qual permitia aumentar o índice de octano de fracções leves através do *cracking* selectivo dos n-alcanos presentes. Este tipo de selectividade pode provir da impossibilidade de certas moléculas de reagente penetrarem nos poros do zeólito. A selectividade de forma para os produtos advém da incapacidade de certos produtos formados no interior dos poros do zeólito para se difundir e sair da estrutura porosa. Por fim, a selectividade de forma para os estados de transição manifesta-se quando a formação de um intermediário reacacional ou de um estado de transição envolvido numa determinada reacção é impedida estereoquimicamente no espaço disponível em redor dos centros activos [22,24].

2.3.4. Zeólito ZSM-5

O zeólito ZSM-5 pertence à família de zeólitos de estrutura MFI (*Mobil Five*) [32], zeólitos designados com as iniciais ZSM (Zeolite Socony Mobil), sendo “5” referente ao quinto zeólito aluminosilicato preparado [33]. Este zeólito é o membro mais importante da família pentasil devido à sua actividade catalítica, estabilidade, força ácida e pelas suas aplicações comerciais. Caracteriza-se por um elevado teor de silício (relação Si/Al compreendida entre 10 e infinito) [21].

Este zeólito, em função da relação Si/Al, apresenta os seguintes parâmetros da célula unitária, $a=20,1 \text{ \AA}$; $b=19,7 \text{ \AA}$; $c=13,1 \text{ \AA}$, e possui a formula química [34,35]:



O zeólito ZSM-5 (Figura 2.5) apresenta dois tipos de sistemas de canais que se entrecruzam, um que é rectilíneo e o outro que é sinusoidal, aos quais se acede através de aberturas formadas por anéis de dez membros (10MR) com um diâmetro de cerca de 6 \AA [35,36].

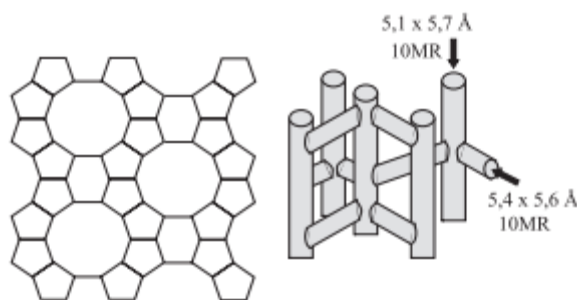


Figura 2.5- Estrutura do zeólito ZSM-5 [36].

Os canais sinusoidais são paralelos ao eixo [100] e apresentam poros elípticos de aberturas com tamanho igual a 5,1-5,7 Å, sendo que, os canais rectilíneos são paralelos ao eixo [010] e têm aberturas (quase circulares) de tamanho igual a 5,4-5,6 Å. Estes canais entrecruzam-se formando cavidades com cerca de 9 Å [37].

As principais propriedades catalíticas deste zeólito estão relacionadas com a sua estrutura característica. Com um tamanho de poros intermédio, o ZSM-5 possui propriedades de adsorção e difusão diferenciadas [37]; este não permite a difusão de moléculas muito volumosas tais como diaromáticos e mesmo compostos benzénicos muito ramificados para o interior do sistema poroso; o ZSM-5 é capaz de adsorver moléculas como 1,2,4-trimetilbenzeno, mas exclui moléculas com um diâmetro de 1 Å, como 1,3,5-trimetilbenzeno [37].

É esta estrutura porosa que confere ao zeólito ZSM-5 propriedades de selectividade de forma, muito exploradas nas suas principais aplicações industriais. Para além disso, este zeólito apresenta um elevado grau de estabilidade térmica. Com efeito, este catalisador tem uma grande importância industrial ao nível da refinação e petroquímica [38,39].

O zeólito ZSM-5 tem vindo a ser utilizado como aditivo nos catalisadores de FCC, uma vez que permite aumentar o índice de octano da gasolina e a produção de olefinas leves, muito importantes como matéria-prima para o sector petroquímico. Isto sucede porque a sua propriedade de selectividade de forma permite o *cracking* preferencial das moléculas de parafinas de cadeias longas, n-alcanos, bem como algumas olefinas, n-alcenos, de baixo índice de octano [17,38,40].

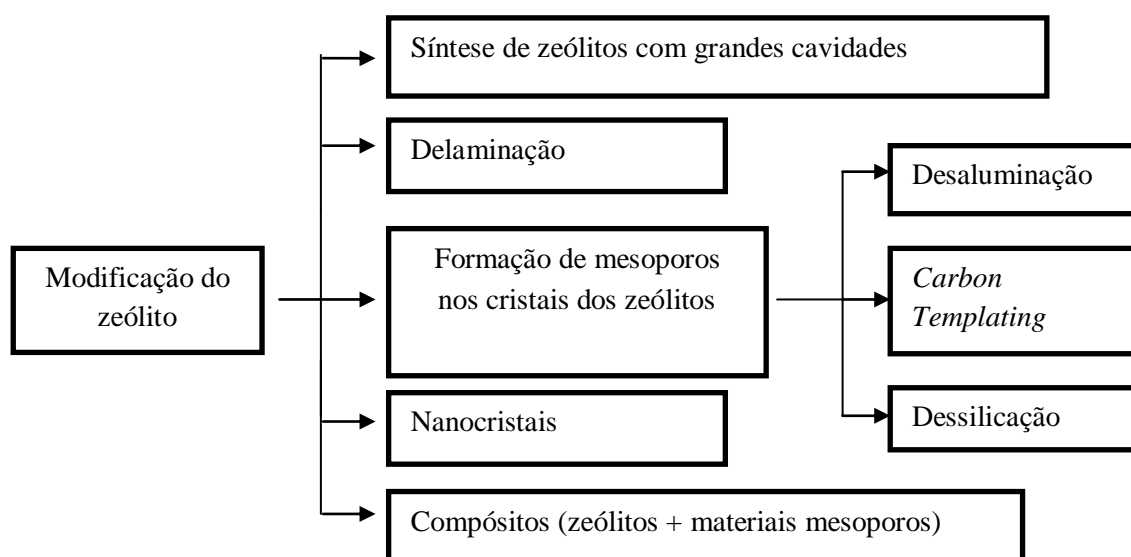
Têm sido investigados estudos de modificação deste zeólito, de modo a aumentar ainda mais a sua eficiência. Um exemplo, é a dessilicação que pode criar mesoporos de tamanho uniforme, melhorando o desempenho catalítico [37]. Para tal, estudou-se os efeitos do tratamento alcalino de uma amostra de HZSM-5 no desempenho do catalisador para a conversão de metanol em gasolina, tendo-se constatado que esta constitui uma técnica simples e eficaz de pós-síntese que conduz a uma melhoria substancial do catalisador [41]. Também se constatou

que o zeólito ZSM-5 como aditivo do catalisador de FCC é um dos métodos mais eficazes para melhorar o rendimento de propileno [42].

2.3.4.1. Dessilicação

Dado o carácter puramente microporoso dos zeólitos, frequentemente a difusão, quer das moléculas, reagentes em direcção aos centros activos, quer a dos produtos em direcção ao exterior, pode estar condicionada. Assim, é possível reforçar o desempenho dos zeólitos como catalisadores, tornando-os mais eficientes, se forem criadas as condições para melhorar a acessibilidade aos centros activos e diminuir os percursos difusionais nos microporos [43,44,45,46].

No esquema seguinte, estão representados alguns processos que podem ser utilizados para alcançar estas características [18]:



Tal como se pode observar no esquema apresentado, a formação de mesoporosidade no interior da estrutura cristalina do zeólito pode ser realizada quer durante a síntese (“carbon templating”), quer por tratamentos pós-síntese, como a desaluminação ou a dessilicação:

- “*Carbon Templating*”: É uma técnica realizada durante a síntese do zeólito e consiste na utilização de uma matriz de carbono, por exemplo, carvão “negro de fumo”, fibras de carbono ou tubos de carvão que é queimada, deixando a rede do zeólito desobstruída. A dificuldade desta técnica reside no conhecimento das condições óptimas de síntese para obter a razão zeólito/carvão necessárias à criação de uma estrutura cristalina, com propriedades ácidas e com mesoporosidade [18,19].
- Desaluminação: Pode ser realizada quer por tratamento ácido, quer por tratamento térmico sob vapor, e reside na remoção de alumínio da rede do zeólito. Esta remoção leva à

formação de defeitos estruturais na rede cristalina, o que resulta na criação de mesoporos. No entanto, a saída dos átomos de alumínio da rede e a sua possível migração para posições extra-rede tem incidência directa nas propriedades ácidas do zeólito, mais concretamente nos centros de Brönsted. Para além disso, no caso dos zeólitos com maior teor em sílica, como as estruturas do tipo MFI, a baixa concentração de alumínio dificilmente irá induzir à obtenção de qualquer mesoporosidade, uma vez que são criados poucos defeitos na rede do zeólito [18,19,46].

- **Dessilicação:**

O processo de dessilicação consiste na remoção de silício da rede do zeólito, de forma a criar mesoporosidade, sem modificação das propriedades ácidas.

A dessilicação é um método mais adequado para zeólitos MFI, como é o caso do zeólito ZSM-5 [19]. Este método ocorre através de um tratamento em meio básico que utiliza soluções alcalinas. Neste, podem ser usadas vários tipos de base, como por exemplo o hidróxido de sódio, o carbonato de sódio [18], sendo que, o hidróxido de sódio é o meio mais utilizado para um desenvolvimento eficiente da mesoporosidade [45].

O tratamento alcalino (Figura 2.6) resulta numa dissolução parcial do cristal do zeólito, ocorrendo remoção do silício e, conseqüentemente, leva à diminuição da razão Si/Al [43,47].

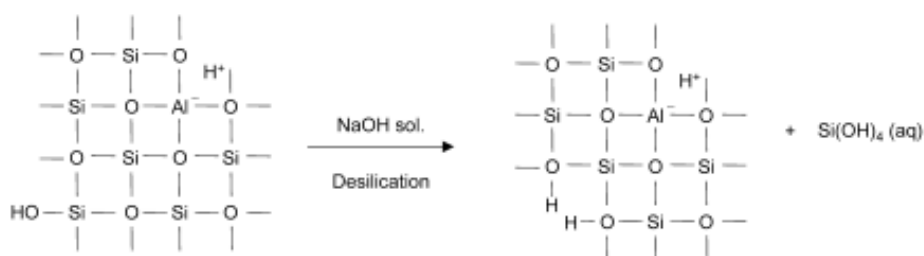


Figura 2.6- Tratamento alcalino [43].

Neste tratamento, o ião hidróxido reage com o silício, originando hidróxido de silício que fica em solução, enquanto os átomos de oxigénio da rede do zeólito ficam protonados devido à água existente na solução.

É de notar que existem vários parâmetros a ter em conta na dessilicação dos zeólitos que permitem uma optimização das propriedades físico-químicas das estruturas porosas do zeólito, tais como, a razão Si/Al, a temperatura, o tempo e a concentração de base utilizada.

Para zeólitos com razões (Si/Al) mais baixas, maior conteúdo em Al, leva a uma extracção de Si da rede mais restrita, havendo uma menor geração de mesoporosidade. Por outro lado, para zeólitos com razões Si/Al mais elevadas, ocorrem razões de extracção não controladas de Si, conduzindo à formação de grandes mesoporos (Figura 2.7) [18,19,46].

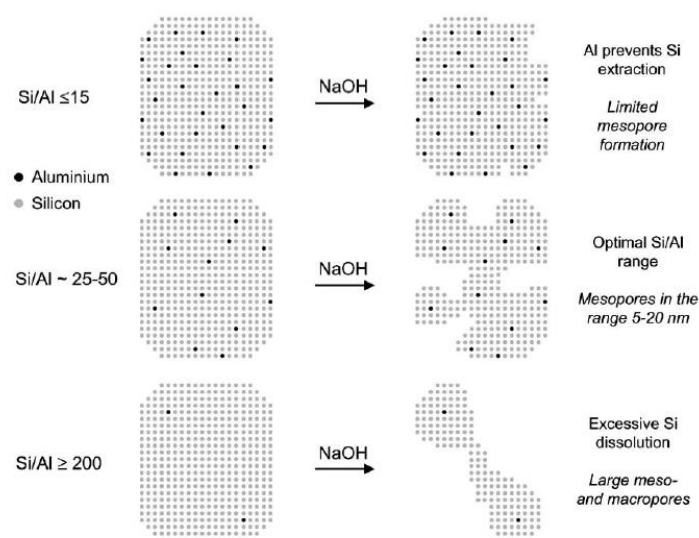


Figura 2.7- Representação esquemática da influência da razão Si/Al no tratamento de dessilicação de zeólitos MFI em soluções de NaOH [18,43].

Quanto à temperatura, o aumento deste parâmetro conduz a uma maior remoção de silício. Para temperaturas inferiores a 45°C, não se observam alterações nas propriedades porosas, enquanto que, para temperaturas maiores, a porosidade é desenvolvida e há um maior volume mesoporoso. Uma evolução semelhante de porosidade foi encontrado ao prolongar o tempo de tratamento, ou seja, um tempo mais prolongado conduz a um desenvolvimento mais significativo da mesoporosidade [18,19,45].

Relativamente à concentração de hidróxido de sódio, verificou-se que com uma baixa concentração de hidróxido de sódio, foram criados mesoporos de menores dimensões, com tamanhos uniformes, sem haver qualquer alteração nas estruturas dos microporos do zeólito [49]. Quanto maior for a concentração da base, maior é a formação de mesoporos.

Groen et. Al [18], identificaram os seguintes parâmetros de dessilicação como ótimos para o zeólito ZSM-5: razão Si/Al entre 25-50 (Figura 2.7), temperatura ótima de 65°C e tempo de dessilicação de 30 minutos.

Concluiu-se, portanto, que a extração de Si por tratamento em solução aquosa alcalina é um método promissor para aumentar a mesoporosidade em zeólitos [18,41,48], uma vez que a remoção selectiva das espécies siliciosas da rede do zeólito ocorre sem mudanças na estrutura zeolítica, tais como a microporosidade, e não altera as propriedades ácidas [43,49]. Isto observou-se para várias estruturas zeolíticas, incluindo não apenas o zeólito MFI, mas também os zeólitos BEA, MOR e FER [44]. Contudo, é necessário ter em atenção que aquando da dessilicação as espécies de Si podem precipitar sobre a superfície dos cristais do zeólito, formando assim uma camada de sílica amorfa, que pode causar bloqueio dos poros.

2.4. Reacções em catalisadores FCC

Uma das reacções mais significativas em catálise heterogénea, sendo a reacção principal do processo de FCC, quer pela sua importância industrial, quer pelo tipo de catalisadores empregues, é a reacção de *cracking* catalítico. Contudo, existem diversas reacções secundárias que podem ainda ocorrer, sendo elas, a reacção de *cracking* protolítico, de oligomerização e a de transferência de hidrogénio.

2.4.1. Reacções de *cracking*

As reacções de *cracking* consistem na ruptura das ligações C-C de hidrocarbonetos. A reacção é endotérmica e ocorre com um aumento da entropia. Portanto, do ponto de vista termodinâmico, é favorecida a elevadas temperaturas e baixas pressões [1,17,52].

Existem dois mecanismos reaccionais que foram estabelecidos como possíveis para esta reacção, em que ambos ocorrem através da formação de espécies de carbocatião [50]:

- O mecanismo via a formação de iões carbénio (R_3C^+) (contêm um átomo de carbono tri-coordenado, carregado positivamente) chamado de *cracking* bimolecular ou *cracking* catalítico clássico;
- O mecanismo via a formação de iões carbónio (R_5C^+) (contêm um átomo de carbono penta-coordenado, carregado positivamente) chamado de *cracking* monomolecular, também conhecido por *cracking* Hagg-Dessau ou *cracking* protolítico.

Outro tipo de *cracking* é o denominado de *cracking* térmico (temperaturas superiores a 750K a 800K), que tem como objectivo reduzir o peso molecular da mistura de hidrocarbonetos pela simples aplicação de calor [51].

2.4.1.1. Mecanismo *cracking* clássico

O mecanismo de *cracking* clássico, denominado por mecanismo bimolecular ou de cisão- β , inclui três etapas elementares: iniciação, propagação da cadeia e terminação [52].

A primeira etapa, de iniciação, consiste na formação do primeiro ião carbénio, a qual pode ocorrer através do ataque dos centros ácidos de Brønsted às ligações duplas de olefinas ou aromáticos, por protonação directa de alcanos em centros ácidos de Brønsted formando um ião carbónio que posteriormente sofre uma reacção de *cracking* protolítico, ou por transferência de hidreto com os centros de Lewis do catalisador.

Uma vez formado o ião carbénio, ele pode desorver como uma olefina e restaurar o centro ácido de Brönsted do zeólito ou isomerizar permitindo a formação de moléculas ramificadas mais estáveis, preparando a molécula para o passo seguinte de cisão- β .

O mecanismo de *cracking* por cisão- β envolve a ruptura da ligação C-C em posição β , relativamente ao átomo de carbono carregado positivamente do carbocatião inicial, produzindo-se uma olefina no estado gasoso e um ião carbénio, mais pequeno, adsorvido no catalisador. Para iões carbénio de cadeias longas de átomos de carbono há diversas possibilidades de cisão- β , dependendo da posição das diferentes cadeias laterais relativamente ao átomo de carbono carregado positivamente.

Seguidamente, a propagação da cadeia, ocorre por transferência de hidreto (reações bimoleculares) entre as moléculas de reagente no estado gasoso e os iões carbénio adsorvidos em centros activos, dando origem a um novo ião carbénio proveniente do reagente e um alcano que desorve.

Por fim, a terminação da cadeia envolve a desorção de um ião sob a forma de uma olefina, libertando e regenerando o centro activo [52].

Em resumo, a Figura 2.8 apresenta o mecanismo do *cracking* clássico de um alcano:

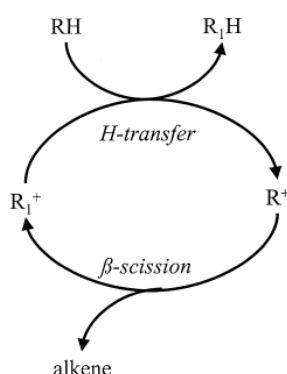


Figura 2.8- Mecanismo do cracking clássico para uma molécula de alcano (RH) consistindo de um passo de transferência de hidrogénio para um ião carbénio mais pequeno (R_1^+) seguido de cisão- β [51].

2.4.1.2. Mecanismo de *cracking* protolítico

Foi com base nos trabalhos desenvolvidos por George A. Olah que, Hagg e Dessau [51] propuseram a possibilidade de em catalisadores zeolíticos poder ocorrer a protonação directa das ligações C-C de alcanos por um centro de Brönsted do zeólito, formando iões carbónio instáveis como estados de transição, que facilmente colapsam dando origem a H_2 ou alcanos leves e a iões carbénio, que podem iniciar o mecanismo de *cracking* catalítico.

O mecanismo do *cracking* protolítico, como está esquematizado na Figura 2.9, envolve (1) - a adição de um protão do catalisador (cedido por um centro ácido de Brönsted) (RH) a uma

molécula saturada, da qual resulta a formação de um ião carbónio (RH_2^+), (2) a cisão α do ião carbónio (há a ruptura da ligação C-C ou C-H adjacente ao carbono carregado positivamente), produzindo-se um alcano mais pequeno (R_1H) e um ião carbénio (R_2^+), e (3) dessorção do ião carbénio formado sob a forma de um alceno, restaurando-se o centro protónico [51,55].

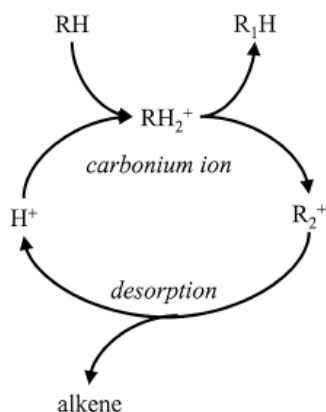


Figura 2.9- Mecanismo do *cracking* protolítico [51].

Segundo Haag e Dessau [53], a energia de activação para este mecanismo é maior do que para o *cracking* catalítico clássico. Portanto, pode ser esperado que o *cracking* protolítico será predominante a temperaturas altas. Este é cineticamente mais significativo para concentrações baixas de alcanos (isto é, a baixas conversões de alcano curto); este critério é favorecido quando a conversão é baixa e a pressão parcial dos hidrocarbonetos é também baixa [55].

Relativamente ao *cracking* catalítico clássico, Gianetto et Al. [54] concluíram que, devido à sua natureza bimolecular, este mecanismo é mais preponderante em zeólitos Y, razão Si/Al mais elevada. Quanto ao *cracking* protolítico, verificou-se que este é mais favorecido em zeólitos de poros pequenos e/ou zeólitos com poros muito tortuosos, como o ZSM-5, e quando a densidade dos seus centros ácidos é muito baixo [54].

2.4.2. Reacções de oligomerização

A reacção de oligomerização é uma reacção que promove a formação de ligações C-C, dando origem a hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado. Normalmente, as reacções de oligomerização são seguidas por reacções de *cracking*, principalmente a temperaturas mais elevadas [55].

O mecanismo de oligomerização-*cracking*, como está esquematizada na Figura 2.10, dá-se entre uma olefina na fase gasosa (A_n^-) e um ião carbénio adsorvido (R_m^+), originando um carbocatião de cadeia mais longa (R_{m+n}^+). Subsequentemente, este carbocatião sofre cisão- β ,

originando uma olefina (A_p^-) e um ião carbénio mais pequeno (R_{m+n-p}^+), o qual pode, por transferência de hidreto, receber um protão a partir de uma molécula reagente (R_mH), levando à formação de outro ião carbénio (R_m^+) e de um alceno, diferente do alceno de partida, ($R_{m+n-p}H$) [51].

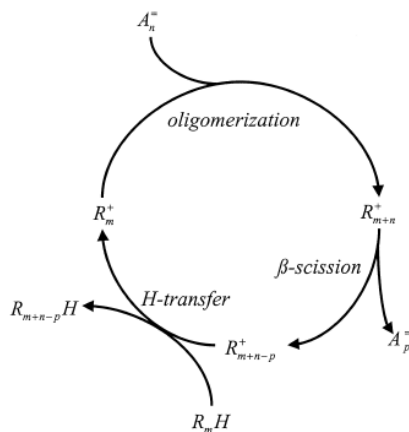


Figura 2.10- Mecanismo de oligomerização-cracking [51].

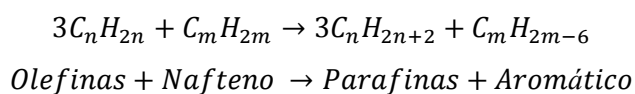
As reacções de oligomerização podem explicar a formação de produtos com maior número de carbono do que a alimentação e também conduzir ao aparecimento de coque [55].

É favorecida por elevadas pressões parciais de alcenos e elevadas concentrações do ião carbénio de superfície (isto é, altas conversões) [55].

As reacções de oligomerização devido à sua natureza bimolecular e estados de transição volumosos são mais favorecidas em catalisadores zeolíticos de poros largos, como o zeólito Y, com elevada razão Si/Al. A actividade catalítica dos zeólitos para esta reacção diminui na seguinte ordem: faujasite > mordenite > pentasil [56].

2.4.3. Reacções de transferência de Hidrogénio

A transferência de hidrogénio ou transferência de hidreto é uma reacção bimolecular, que envolve tipicamente um dador de hidrogénio, um nafteno, e um aceitador de hidrogénio, uma olefina, formando parafinas e aromáticos [15]:



A transferência de hidrogénio desempenha um papel fundamental na natureza dos produtos formados, há uma diminuição dos teores em alkenos e naftenos, com um consequente aumento dos teores em alcanos e aromáticos [22]. Para além disso, estas reacções também estão relacionadas com a formação de coque e, consequentemente, com a desactivação do catalisador. O aumento de espécies aromáticas pode traduzir-se num aumento da formação de espécies poliaromáticas insaturadas (coque).

O mecanismo das reacções de transferência de hidrogénio envolve diversas etapas consecutivas de protonação/desprotonação de alkenos e de transferência de hidreto [22].

Foi verificado que o efeito de selectividade forma para o estado de transição nos poros de ZSM-5 diminui a importância das reacções de transferência de hidrogénio [55,57].

2.5. Desactivação de catalisadores de FCC

No processo de *cracking* catalítico em leito fluidizado, FCC, o catalisador sofre uma desactivação rápida imediatamente após a sua introdução na unidade. Esta desactivação é devida, em parte, ao efeito provocado por contaminantes, por exemplo metálicos, existentes na alimentação, ao envelhecimento do catalisador resultante de fenómenos de sinterização devidos às elevadas temperaturas na etapa de regeneração. No entanto, o principal responsável pela rápida desactivação dos catalisadores de FCC é, sem dúvida, a retenção de produtos secundários pesados, geralmente designados por coque, nos poros e na superfície externa dos grãos do catalisador [58].

As causas de desactivação dos catalisadores podem classificar-se em três grupos:

- Envenenamento: É a perda de actividade devido à forte adsorção química nos centros activos do catalisador de impurezas presentes na alimentação. Muitas vezes existem impurezas nas alimentações tecnicamente e/ou economicamente impossíveis de remover e que se podem adsorver de modo irreversível nos centros activos competindo com as espécies reagentes, traduzindo-se esta situação numa diminuição de actividade. Um exemplo de envenenamento é a adsorção de compostos básicos em catalisadores ácidos. [59,60]
- Incrustação (“fouling”): Deposição física de compostos de elevado peso molecular na superfície do catalisador, o que resulta na perda de actividade devido ao bloqueio dos centros activos e/ou obstrução da entrada dos poros. Exemplos importantes englobam a deposição de carbono e coque em catalisadores porosos [60].
- Degradação do catalisador: Os catalisadores podem sofrer modificações da sua estrutura devido à participação dos seus constituintes em reacções químicas, às transformações estruturais (no processo de FCC, o principal exemplo é a geração de partículas finas por

atrito no leito fluidizado) e ou à sua sinterização, processos que, em muitos casos, se dão simultaneamente ou em consequência um do outro. A sinterização inclui todos os processos dependentes da temperatura que conduzem ao crescimento das partículas dos catalisadores e, portanto, à diminuição da área específica [22].

2.5.1. Coque

Por coque designam-se todos os compostos de carbono, com razões H/C baixas, entre 0.3-1.0 (natureza, usualmente, poliaromática), formados no decorrer do processo de *cracking*, que dadas as suas características ficam retidos no interior e/ou na superfície externa do catalisador levando à desactivação do mesmo.

É sobre catalisadores zeolíticos que os mecanismos de formação de coque, desactivação e regeneração melhor se compreendem. Tal deve-se ao facto dos centros activos dos zeólitos estarem essencialmente situados em poros de características perfeitamente definidas e, sobretudo, de dimensão próxima da das moléculas orgânicas. Os poros são, portanto, verdadeiros nanorreactores, nos quais tem lugar, por um lado, a reacção desejada e, por outro, a formação de moléculas de coque. A retenção destas moléculas nos poros deve-se à sua forte adsorção sobre os centros ácidos, à sua baixa volatilidade ou ainda ao seu bloqueio estereoquímico nos poros [22].

Modos de desactivação

O efeito desactivante do coque depende muito da estrutura do zeólito e a desactivação devida ao mesmo pode ocorrer segundo três formas diferentes, conforme o conteúdo em coque [25,58]:

- Limitações do acesso das moléculas reagentes aos centros activos (zeólitos com teor de coque baixo);
- Bloqueio do acesso aos centros activos existentes nas cavidades (ou nas intersecções de canais) onde estão localizadas as moléculas de coque (zeólitos com conteúdos médios de coque);
- Bloqueio do acesso aos centros activos do volume interno de poros: por bloqueio de canais ou por bloqueio do acesso às cavidades onde não há moléculas de coque (zeólitos com altos teores de coque).

No caso do zeólito ZSM-5 (Figura 2.11), a deposição de coque verifica-se em pontos distintos do zeólito (superfície externa e/ou volume interno de poros). Nos modos a) e b) apenas há cobertura parcial ou total, respectivamente, de um canal, mas ainda é possível as moléculas

de reagente acederem ao interior da estrutura através de outros canais, sendo observado quando o conteúdo de coque é baixo. Por outro lado, o modo d) é observado quando o conteúdo de coque é elevado. Este é causado simultaneamente pela deposição de moléculas de coque na superfície externa das cristalites e na intersecção de canais do zeólito, sendo o seu efeito desactivante muito pronunciado, uma vez que há um grande número de centros activos localizados no interior dos poros que se tornam inacessíveis [58].

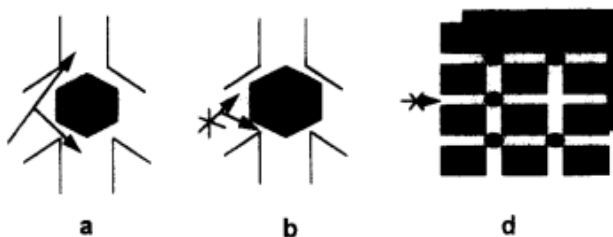


Figura 2.11- Modos de desactivação do zeólito ZSM-5 [58].

2.5.2. Mecanismos de formação de coque

A formação de coque sobre zeólitos ácidos depende das características dos centros ácidos, da estrutura porosa dos zeólitos, das condições operatórias e da composição da carga.

Esta envolve várias etapas reaccionais consecutivas, sendo a maior parte delas bimoleculares, tais como condensação e transferência de hidrogénio [17,58], estando a sua complexidade associada à natureza das moléculas reagentes.

Dada a sua elevada reactividade e/ou forte retenção nos centros activos do catalisador, alcenos e compostos poliaromáticos transformam-se rapidamente em coque por catálise ácida. A transformação dos alcenos deve-se a reacções bimoleculares muito rápidas (oligomerização, transferência de hidrogénio, alquilação, entre outras), enquanto a dos poliaromáticos se deve ao elevado tempo de residência destas moléculas básicas nos poros dos zeólitos, resultante da sua forte adsorção nos centros ácidos. A formação de coque a partir de alcanos, naftenos e monoaromáticos é mais lenta, uma vez que a transformação destes compostos em alcenos e poliaromáticos é igualmente lenta. A formação destas moléculas (alcenos e poliaromáticos) é então a etapa limitante da formação de coque [17].

3. Técnicas Experimentais

3.1. Preparação do catalisador

O zeólito ZSM-5 utilizado neste estudo foi fornecido pela empresa AlsiPenta (referência SM-27), na sua forma protónica (HZSM-5), cuja fórmula da célula unitária e características texturais estão apresentadas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1- Fórmula da célula unitária e características texturais do zeólito HZSM-5.

Fórmula da Célula Unitária	Si/Al	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	A _{ext} (m ² /g)
H ₈ Al ₈ Si ₈₈ O ₁₉₂	10,8	0,157	0,022	23

Neste trabalho experimental, procedeu-se à dessilicação deste zeólito seguindo um procedimento experimental idêntico ao da bibliografia [49].

3.1.1. Procedimento de dessilicação

Os tratamentos alcalinos do zeólito HZSM-5 foram realizados sob as seguintes condições: temperatura de 40 ou 60°C, 33 mL de solução de NaOH por g de zeólito, concentrações de 0.2 e 0.3 M e tempos de tratamento de 30 a 60 min.

Em primeiro lugar, colocou-se a solução de NaOH num recipiente de polietileno, equipado com um condensador de refluxo, e aqueceu-se a solução até à temperatura de tratamento (Figura 3.1). Após a estabilização da temperatura, adicionou-se o zeólito e manteve-se a mistura zeólito-solução à temperatura de tratamento, sob agitação, durante o tempo pretendido. Imediatamente após o tratamento alcalino, arrefeceu-se a suspensão em banho de gelo e filtrou-se sob vácuo, tendo-se recuperado parte do filtrado (30 mL) para análise do Si e Al extraídos. Posteriormente, o zeólito recuperado foi lavado múltiplas vezes com água destilada até se atingir pH neutro e seco na estufa a 100°C, toda a noite.

Na Tabela 3.2, encontra-se a designação adoptada para cada uma das amostras estudadas, de acordo com as condições experimentais utilizadas (concentração de NaOH, tempo e temperatura de dessilicação):

Tabela 3.2- Amostras estudadas e respectivas condições experimentais utilizadas.

Amostra	[NaOH] (M)	Tempo de dessilicação (minutos)	Temperatura da dessilicação (minutos)
ZD0,2/30/40 ¹	0,2	30	40
ZD0,3/30/40 ¹	0,3	30	40
ZD0,2/30/60	0,2	30	60
ZD0,2/45/60	0,2	45	60
ZD0,2/60/60	0,2	60	60
ZD0,3/30/60	0,3	30	60
ZD0,3/60/60	0,3	60	60

¹-Amostras previamente preparadas por outra aluna.



Figura 3.1- Montagem usada para a dessilicação.

3.1.2. Procedimento de permuta iônica

Depois do tratamento alcalino, os zeólitos foram convertidos à sua forma amônio através de 3 permutas iônicas com nitrato de amônio (NH_4NO_3). As permutas iônicas foram realizadas a 100°C , utilizando uma solução de NH_4NO_3 de concentração igual a 0.1M e uma razão solução/zeólito de 33mL g^{-1} , e mantidas sob refluxo e agitação durante 1 hora (Figura 3.2). Após cada permuta, as amostras foram recuperadas por filtração, lavadas com uma quantidade de água destilada suficiente para que o pH ficasse neutro e secas a 100°C durante toda a noite, na estufa.



Figura 3.2- Montagem usada para a permuta iónica.

3.1.3. Calcinação

Posteriormente às permutas iónicas, todas as amostras na forma amónio foram calcinadas, para obtenção das formas ácidas. O tratamento de calcinação foi realizado sob um fluxo de ar seco de $200\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ por 3g de zeólito de acordo com o perfil de temperatura apresentado na Figura 3.3.

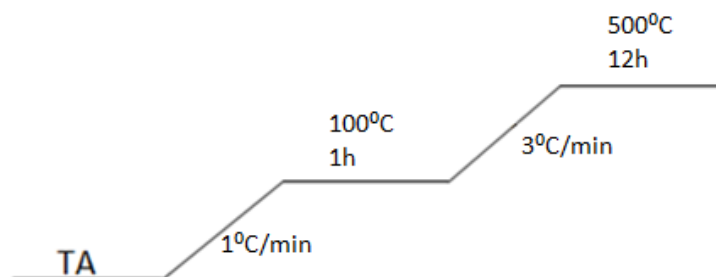


Figura 3.3- Perfil de temperaturas da calcinação (TA-Temperatura ambiente).

3.2. Caracterização físico-química

3.2.1. Análise elementar

As composições químicas das várias amostras sólidas (teores em Si, Al e Na) e filtrados (teores em Si e Al) foram determinadas no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, por ICP e absorção atómica de chama. A quantificação do carbono nas amostras após

reação foi efectuada no mesmo laboratório, por combustão total a 1020°C, utilizando uma mistura de hélio e hidrogénio.

3.2.2. Termogravimetria

Os zeólitos, quando expostos ao ar atmosférico, adsorvem a água e, portanto, não é possível medir a massa do zeólito sem esta ocorrência. Assim sendo, é fundamental conhecer a quantidade de água que o zeólito é capaz de adsorver, de forma a poder calcular a massa do zeólito seca.

O teor de água adsorvido na saturação para cada zeólito foi quantificado pela técnica de termogravimetria. Para isso, todos os zeólitos foram colocados num saturador, onde foram mantidos também entre testes catalíticos. Esta técnica foi realizada num equipamento da marca Setaram, modelo TG-92, que consiste num analisador térmico diferencial acoplado a uma termobalança. Para realização da análise foi utilizado um cadinho de platina, uma massa de amostra de aproximadamente 30 mg, tendo-se aquecido a amostra sob atmosfera de ar, da temperatura ambiente (25°C) até 200°C, a 10°C/min.

Esta análise é definida como um processo contínuo que permite fazer o registo ao longo do tempo da variação de massa de uma amostra em função da temperatura. O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico, chamado de curva termogravimétrica (“curva TG”, Figura 3.4), em cuja abcissa regista-se o tempo ou temperatura e, em ordenada, o percentual em massa perdido [61].

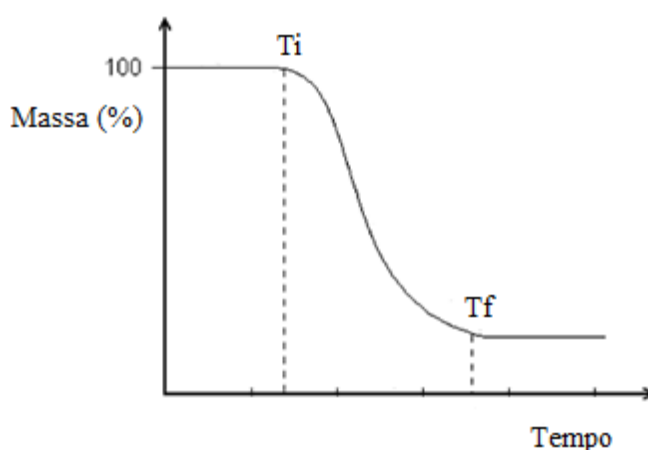


Figura 3.4- Curva de decomposição térmica [61].

Como é possível verificar pelo gráfico, existem dois tempos considerados importantes, T_i e T_f . O primeiro, T_i , é definido como o menor tempo em que pode ser detectado o início da variação da massa, para um determinado conjunto de condições experimentais. O outro, T_f , é o menor tempo que indica que o processo responsável pela variação de massa foi concluído.

3.2.3. Difracção de raios-X

A difracção de raios-X é uma ferramenta essencial na identificação e caracterização de zeólitos, quer aquando da sua síntese, quer após a realização de modificações estruturais [62,63,64].

Este método é frequentemente utilizado para determinar a configuração espacial de sólidos. Quando aplicada ao estudo de zeólitos, esta técnica permite identificar novas estruturas zeolíticas ou, em casos mais comuns, identificar o zeólito sintetizado e as estruturas cristalinas que porventura coexistam como impurezas. Esta permite igualmente, de forma comparativa, examinar a cristalinidade dos zeólitos.

A técnica correntemente utilizada para o estudo de zeólitos é o método dos pó, no qual, muito sucintamente, se faz incidir uma radiação monocromática de comprimento de onda, λ . A amostra é constituída por um grande número de cristalites, cuja orientação é estatisticamente aleatória, existindo um certo número de cristalites que estão em posição Bragg para uma dada família de planos, hkl, isto é, para uma incidência θ tal que, obedece à Lei de Bragg, dada por [22]:

$$n\lambda = 2d(hkl)\sin \theta \quad \text{Equação 1}$$

n- número inteiro de comprimentos de onda

θ - ângulo de Bragg

d- distância entre os planos inter-reticulares

hkl- índices de Miller, da família de planos hkl, são números inteiros e correspondem à razão entre as dimensões da malha cristalina a,b e c e as distâncias de intersecção dos respectivos planos nos eixos cristalográficos.

A fórmula de Bragg define as direcções possíveis dos raios difractados [22].

A análise da posição dos picos de difracção, da sua intensidade e largura e a linha de base dos difractogramas (Figura 3.5) permite caracterizar a estrutura de uma amostra zeolítica [65].

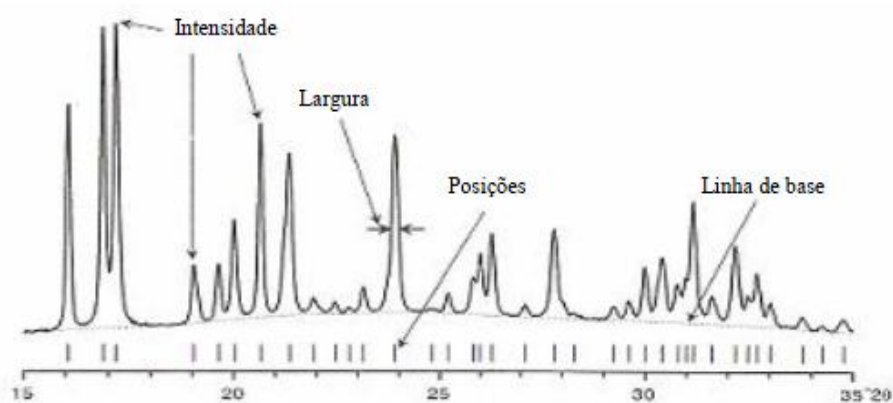


Figura 3.5- Difractograma típico de uma amostra zeolítica [65].

A posição dos picos é determinada apenas pela geometria da célula unitária da rede cristalina. Cada pico representa, pelo menos, uma reflexão, em que o valor de 2θ está relacionado com o espaço entre os planos de uma mesma família. Estes valores de distância estão, por sua vez, relacionados com o tamanho e forma da rede, isto é, dependem dos parâmetros da célula. As intensidades dos picos são devidas ao tipo e posição dos vários átomos existentes na célula unitária. É importante referir que a intensidade de cada reflexão está dependente das posições de todos os átomos da célula, deste modo, a mudança de apenas um átomo terá um efeito sobre a intensidade de todas as reflexões.

Por sua vez, a largura dos picos está relacionada com o tamanho das cristalites. Por fim, a linha de base traduz a existência ou não de material amorfo na amostra [65].

Neste trabalho, esta técnica de caracterização foi utilizada com o intuito de estimar o grau de cristalinidade dos zeólitos dessilicados, o qual foi determinado a partir do cálculo da área dos picos situados entre 5° e 45° (característicos da estrutura MFI), por comparação com a área obtida para o zeólito ZSM-5 de partida. Foi utilizado um difractómetro de marca e modelo Bruker AXS Advance D8, com uma radiação Cu-K α , que opera a 40kV e 40mA.

Os parâmetros seleccionados para a análise foram os seguintes:

- Intervalo de varrimento: $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$
- Tamanho de passo: $0,02^\circ$
- Tempo por passo: 3 segundos

3.2.4. Adsorção de azoto

A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento do catalisador e exige a determinação dos seguintes parâmetros: área de superfície externa e volume poroso. Estes parâmetros são determinados a partir das isotérmicas de equilíbrio de adsorção [66,67].

A isotérmica de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou a concentração na fase gasosa.

A adsorção de azoto foi realizada à temperatura de -196°C , recorrendo à instalação Micromeritics ASAP 2010. Antes de cada ensaio, as amostras foram sujeitas a um pré-tratamento de desgaseificação, de modo a eliminar todas as impurezas e água adsorvida nas amostras. Por um lado, as amostras frescas de zeólito foram desgaseificadas sob vácuo a 90°C durante 1 hora e, em seguida, a 350°C durante pelo menos 4 horas. Por outro lado, as amostras com coque foram submetidas a um pré-tratamento menos severo, sob vácuo a 110°C , durante 1 hora.

O volume total dos poros (V_{total}) foi calculado a partir do volume de azoto adsorvido a uma pressão relativa de $P/P_0=0,97$, enquanto o volume microporoso (V_{micro}) e a área de superfície externa (S_{ext}) foram estimados pelo método t ('t-plot') [67,68]. A diferença entre o V_{total} e o V_{micro} foi considerada aproximadamente igual ao volume de mesoporos (V_{meso}), apesar de conter algum volume de inter-cristalites.

O método t [67] é um método empírico que faz uso de uma curva de referência e consiste na representação da quantidade adsorvida em função de t (espessura do filme adsorvido). A curva de referência é uma isotérmica obtida utilizando um material de referência não poroso e quimicamente análogo ao material em análise. Existem quatro tipos característicos de representações t que são ilustradas na Figura 3.6:

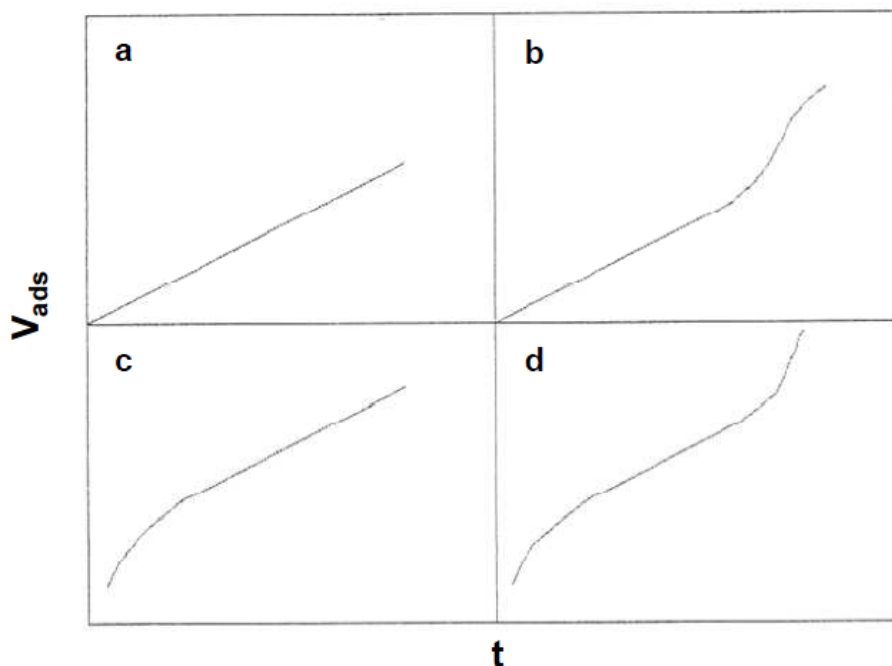


Figura 3.6- Representações gráficas do método t para sólidos a) não porosos, b) mesoporosos, c) microporosos, d) micro- e mesoporosos [22].

Se a isotérmica em causa for idêntica à isotérmica padrão (Figura 3.6 a), como acontece no caso dos sólidos não porosos, obtém-se uma linha recta que passa pela origem. Na presença de mesoporos, Figura 3.6 b), a partir de um certo valor há um desvio na curva-t para cima, isto é, há mais N₂ adsorvido do que o previsto, ocorrendo condensação capilar nos mesoporos, para além da adsorção.

A Figura 3.6 c), corresponde a materiais com microporos. Neste tipo de poros, ocorre um enchimento dos microporos na zona de baixas pressões [22]. Por último, na Figura 3.6 d), está representada a curva para o caso em que os zeólitos podem apresentar tanto micro como mesoporos.

Para o cálculo do parâmetro t, podem ser utilizados vários modelos matemáticos (Halsey, Harkins-Jura, Cranston-Inkley), dependendo dos sólidos em questão. Foi verificado que a isotérmica de Harkins-Jura é adequada para aluminosilicatos cristalinos [69]. Neste trabalho experimental foi usada esta relação (Equação 2), em que P/P₀ é a pressão relativa e P₀ é a pressão de saturação de azoto à temperatura de análise [67,70]:

$$t(^{\circ}A) = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

Para calcular o volume adsorvido (V_{ads}), é necessário conhecer a densidade de azoto no interior dos poros. Normalmente, assume-se que essa densidade está perto da densidade do azoto líquido à temperatura de análise, sendo dado pela Equação 3 [66]:

$$V_{ads} = \left(\frac{V_f}{22414} \right) * \frac{M}{\rho} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo V_f o volume do azoto no estado gasoso (cm³ g⁻¹) necessário para preencher os poros, 22414 o volume molar (cm³ mol⁻¹, PTS), M a massa molar do gás adsorvido e ρ a densidade do azoto líquido (g cm⁻³).

Para sólidos microporosos, (Figura 3.6, c) e d)), como é o caso de todas as amostras analisadas neste trabalho, após o preenchimento total dos microporos, o qual ocorre para pressões relativas baixas (valores de t baixos), aparece uma região linear no gráfico. Ao ajustar uma função linear nesta região (Figura 3.7), o volume dos microporos (V_{micro}) e a área superfície

externa (S_{ext}) podem ser, respectivamente, obtidas a partir da ordenada na origem e do declive da recta.

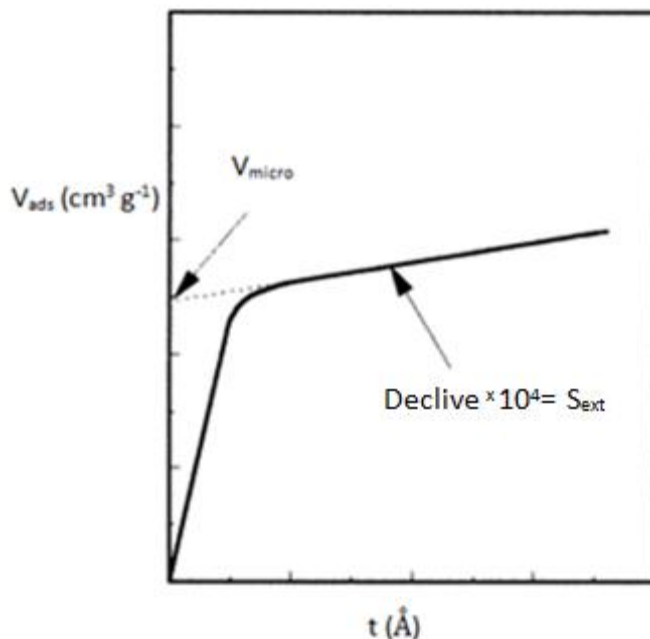


Figura 3.7- Determinação pelo método t do volume microporoso e área de superfície externa [66].

3.3. Testes catalíticos

3.3.1. Instalação catalítica e condições experimentais

As propriedades catalíticas das amostras preparadas foram testadas recorrendo a duas reacções modelo, a do *n*-heptano e a do metilciclohexano. Os testes catalíticos foram realizados num reactor de Pyrex, à temperatura de 450°C e à pressão atmosférica, em fase gasosa. Para o aquecimento do reactor foi usado um forno vertical da marca ThermoLab, com um controlador de temperatura Eurotherm. Foi colocado um termopar Cr/Ni no interior do reactor, perto do leito catalítico, para monitorizar a temperatura real da reacção.

Numa primeira etapa, tem-se o pré-tratamento do catalisador, que consiste num tratamento térmico a 450°C , sob um fluxo de azoto de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, durante 8h, de acordo com o perfil de temperaturas representado na Figura 3.8. Este pré-tratamento destina-se à eliminação de água e impurezas existentes no catalisador.

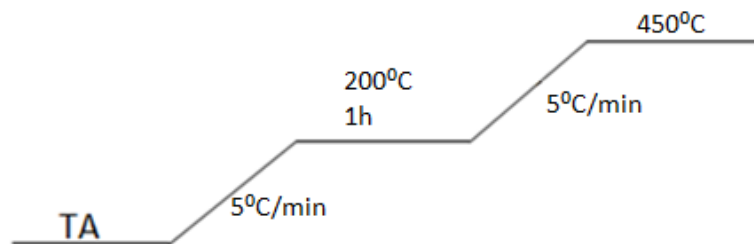


Figura 3.8- Perfil de temperaturas do pré-tratamento.

Na fase de reacção, utilizou-se uma alimentação constituída por 10 mol-% de n-heptano ou metilciclohexano (Merck, >99%) e 90 mol-% de azoto (Air Liquide, 99,99%). Nos testes efectuados com fenol, para ambas as transformações, injectou-se 1,2% de fenol juntamente com a alimentação. O caudal de azoto ($120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) foi controlado por um debitómetro Brooks e o caudal dos reagentes líquidos (4 ml h^{-1}) foi mantido constante com recurso a uma bomba perfusora B.Braun. Utilizou-se o mesmo tempo de contacto (inverso do *Weight Hourly Space Velocity*) em todos os testes catalíticos, sendo este de 4 min.

Para obter o perfil de actividade ao longo do tempo, foram recolhidas amostras a diferentes tempos de reacção: 2, 5, 10, 15, 30 e 60 min, usando uma válvula de dez posições VICI. Estas foram seguidamente analisadas num cromatógrafo gasoso (GC), Shimadzu GC-14B, com uma coluna capilar KCl/Al₂O₃ Plot (50 m, da Chrompack), a qual permite a separação dos produtos.

Seguidamente, os produtos são arrastados para o detector de ionização de chama, FID (*Flame Ionization Detector*). Tanto o injector como o detector são mantidos a 250°C. O perfil de temperatura da análise cromatográfica está apresentado na Figura 3.9:

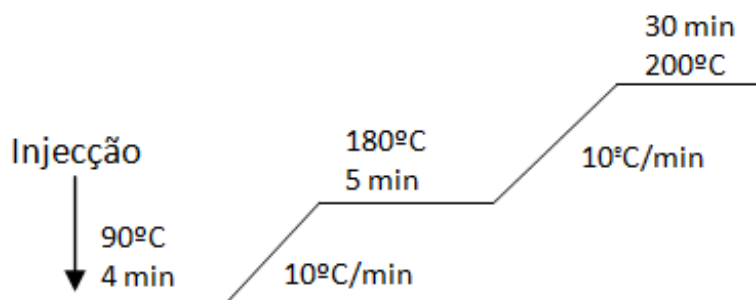


Figura 3.9- Perfil de temperaturas da coluna do GC.

O tratamento de dados (aquisição e integração) foi realizado por um computador com o auxílio do *software* comercializado pela Shimadzu, CLASS-VP (*Chromatography Laboratory*

Automated Software System). A identificação dos vários picos baseou-se nos dados já existentes para a mesma instalação catalítica.

A instalação experimental está apresentada e esquematizada na Figura 3.10:

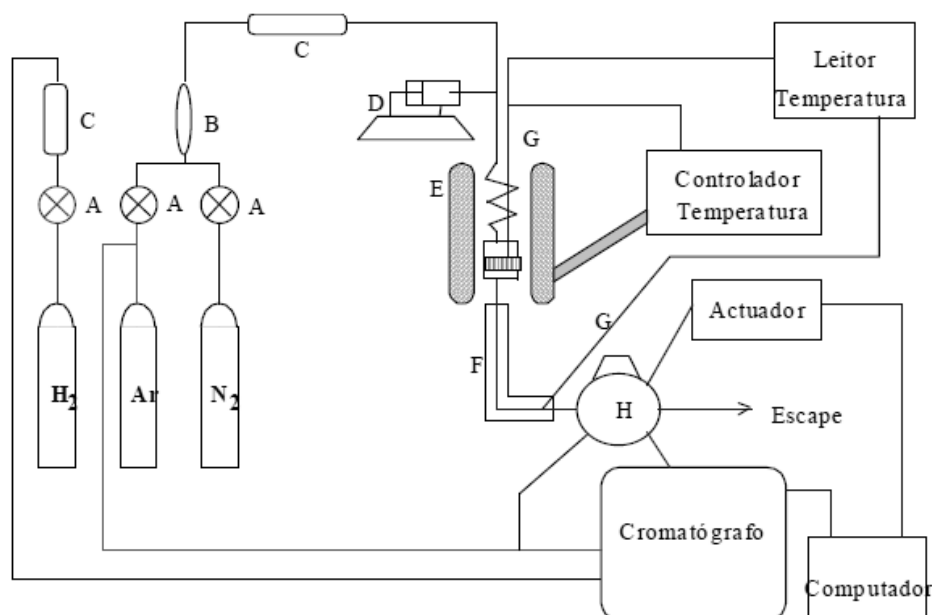


Figura 3.10- Esquema da unidade experimental.

- A- Válvula de Regulação
- B- Fluxímetro
- C- Secantes
- D- Bombas de alimentação da carga
- E- Forno
- F- Aquecimento da linha de saída do reactor
- G- Termopares
- H- Válvula de amostragem
- ▨ - Leito catalítico

3.3.2. Avaliação dos catalisadores utilizados: conversão, rendimento e selectividade

O detector GC-FID, usado para os testes catalíticos, utiliza para fazer a queima dos hidrocarbonetos, os gases H_2 , ar (combustível e comburente, respectivamente) e azoto (gás para aumentar o sinal), permitindo a obtenção de picos a diferentes tempos de retenção, cujas áreas foram utilizadas para o cálculo da conversão e rendimentos em produtos.

Como o FID é sensível à massa dos compostos, as áreas dos picos do GC (A) são proporcionais à concentração mássica dos mesmos, bem como ao seu número de átomos de carbono. A sensibilidade do detector depende, pois, do tipo de composto analisado. Assim, para

cada composto, é atribuído um factor de resposta (F_R) sendo a área corrigida (A_c) dada pela Equação 4:

$$A_c = A \times F_R \quad \text{Equação 4}$$

Neste trabalho, as conversões, rendimentos e selectividades foram determinadas para as transformações de n-heptano e de metilciclohexano e, normalmente, os hidrocarbonetos apresentam factores de resposta aproximadamente 1.

Desta forma, no caso particular das reacções de hidrocarbonetos, a conversão (X (%)), o rendimento (Y_i (% em peso)) e a selectividade (S_i (% em peso)) em cada produto i podem ser directamente expressos pelas áreas dos picos cromatográficos (Equações 5-7):

$$X(\%) = 100 - \frac{A_{reagente}}{A_{total}} \quad \text{Equação 5}$$

$$Y_i(\% \text{ em peso}) = \frac{A_i}{A_{total}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

$$S_i(\% \text{ em peso}) = \frac{A_i}{A_{total} - A_{reagente}} \times 100 = \frac{Y_i}{X} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Sabendo que a área dos picos cromatográficos é proporcional à massa dos compostos, tem que se dividir a área mássica obtida para cada composto detectado (A_i^{massa}) pelo número de átomos de carbono ($n_{carbono}$), para obter a sua quantidade relativa numa base molar (Equação 8):

$$Q_i(molar) = \frac{A_i^{massa}}{n_{carbono}} \quad \text{Equação 8}$$

4. Resultados experimentais

4.1. Caracterização dos catalisadores preparados

Neste trabalho, procedeu-se à dessilicação por tratamento alcalino do zeólito ZSM-5 apresentado no Capítulo 3.1. O efeito deste tratamento na composição química e nas propriedades texturais e estruturais das diversas amostras preparadas será estudado neste capítulo, com base nos resultados das diferentes técnicas analíticas utilizadas: análise elementar, termogravimetria, difracção de raios-X e adsorção de azoto.

4.1.1. Análise elementar

A análise elementar permitiu quantificar a quantidade total de silício e alumínio nos filtrados recolhidos após o tratamento de dessilicação. Tendo em conta estes valores, foi possível calcular as razões Si/Al das diversas amostras. Os resultados desta quantificação estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Al e Si extraídos e razão Si/Al para diferentes amostras.

Amostra	Si (%extraído)	Al (%extraído)	(Si/Al)
ZSM-5 partida			10,8
ZD0,2/30/40	1,0	2,8	11,0
ZD0,3/30/40	6,6	6,5	10,7
ZD0,2/30/60	2,1	3,7	10,9
ZD0,2/45/60	3,7	5,5	11,0
ZD0,2/60/60	1,9	3,8	11,0
ZD0,3/30/60	3,7	4,6	10,9
ZD0,3/60/60	6,4	7,1	10,8

A partir da análise da Tabela 4.1, verifica-se que para todas as amostras ocorre remoção quer de átomos de Si, quer de Al, da rede do zeólito, sendo que na maior parte dos casos a quantidade de Al extraída é ligeiramente superior. Isto pode ser explicado pelo facto das razões Si/Al serem baixas, havendo uma maior dificuldade na extracção do Si da rede [19]. No entanto,

qualquer que seja a espécie, a sua remoção é pouco acentuada. Assim sendo, a razão Si/Al mantém-se praticamente inalterada quaisquer que sejam as condições do tratamento alcalino, havendo somente um pequeno aumento da mesma. Para além disso, pode-se constatar que, de forma geral, as remoções de silício e alumínio aumentam com o tempo e temperatura do tratamento alcalino.

4.1.2. Termogravimetria

A quantidade máxima de água que os zeólitos conseguem adsorver na saturação, foi contabilizada por termogravimetria. Os valores de percentagem de perda de água obtidos para o zeólito de partida e para cada uma das amostras dessilicadas são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- % Perda de água na saturação para o zeólito de partida e para os zeólitos dessilicados.

Amostra	Perda de água (%)
ZSM-5 partida	8,7
ZD0,2/30/40	11,2
ZD0,3/30/40	11,9
ZD0,2/30/60	8,9
ZD0,2/45/60	9,1
ZD0,2/60/60	9,4
ZD0,3/30/60	10,4
ZD0,3/60/60	10,2

Da análise da Tabela 4.2, verifica-se que o zeólito de partida apresenta uma menor perda de água relativamente aos zeólitos dessilicados, o que pode indiciar a modificação da estrutura porosa devido ao tratamento alcalino.

4.1.3. Difracção de raios-X

A técnica de difracção de raios-X foi realizada para investigar possíveis alterações estruturais causadas pelos tratamentos de dessilicação. Uma vez que a difracção de raios-X foi efectuada em fases distintas do trabalho, apresentam-se dois difractogramas da amostra de partida.

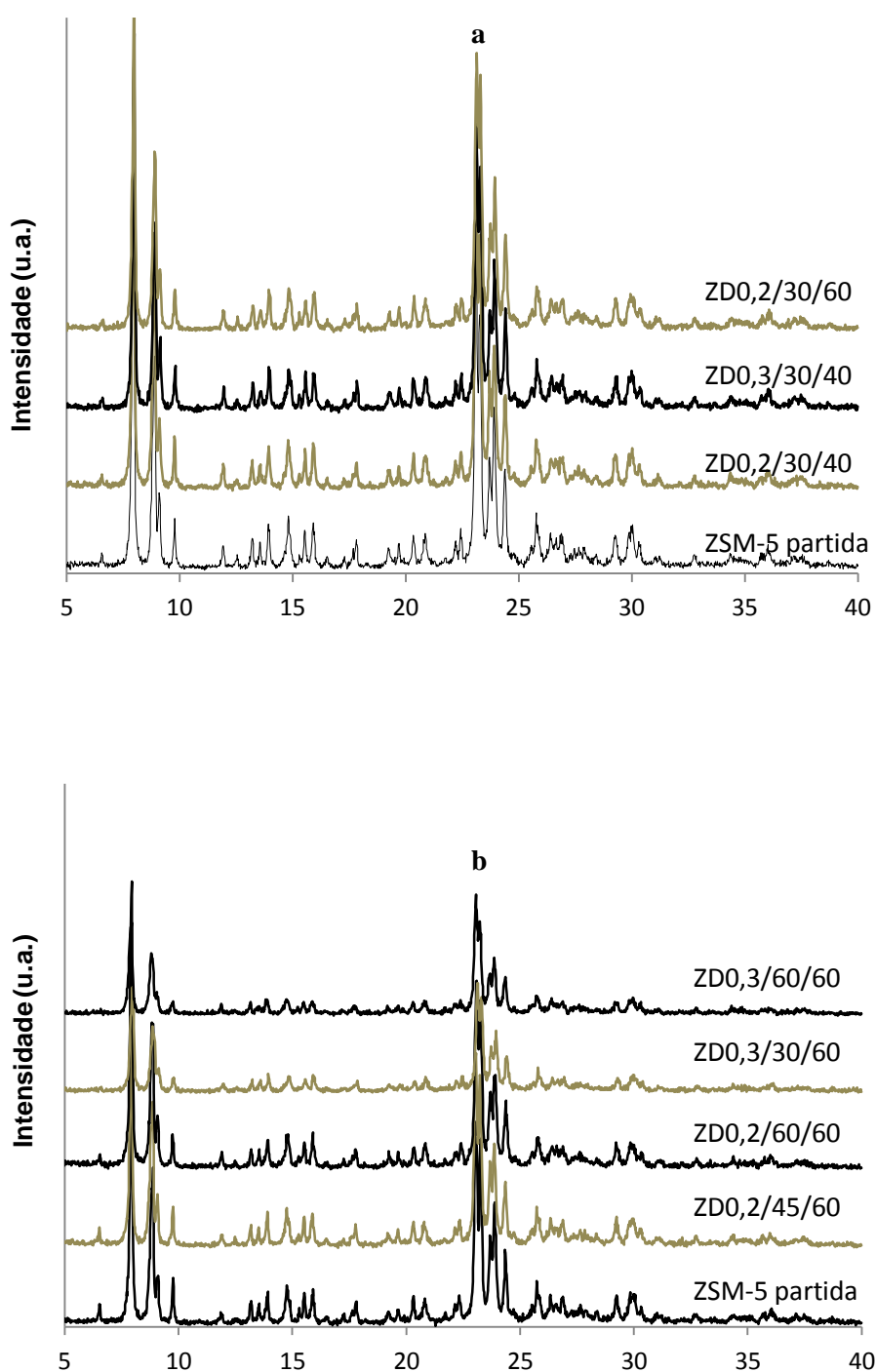


Figura 4.1- Difractogramas para a amostra de partida e amostras dessilicadas.

A partir da comparação dos difractogramas da amostra de partida e das amostras dessilicadas (Figura 4.1), podemos constatar que a posição e intensidade relativa dos picos são concordantes. Para as amostras dessilicadas, verifica-se que o tratamento alcalino parece afectar apenas ligeiramente a estrutura do zeólito, uma vez que se observa uma pequena diminuição da intensidade dos picos. Este ligeiro decréscimo da intensidade dos picos está relacionado com alguma perda de cristalinidade das amostras dessilicadas, conforme se pode ver na Tabela 4.3. Os valores de cristalinidade foram obtidos recorrendo ao programa *Origin*, no qual foi determinada a área dos picos de difracção, tendo a Equação 9 sido utilizada para o cálculo da perda da cristalinidade. Esta redução da cristalinidade é tanto mais importante, quanto mais severas forem as condições do tratamento alcalino, sendo devida à remoção parcial do silício e alumínio da rede do zeólito. Ainda assim, a estrutura MFI é preservada, o que está de acordo com a bibliografia [44,45,48,49].

$$\% \text{ Perda Cristalinidade} = \frac{\sum \text{área picos da amostra}}{\sum \text{área picos da amostra partida}} * 100 \quad \text{Equação 9}$$

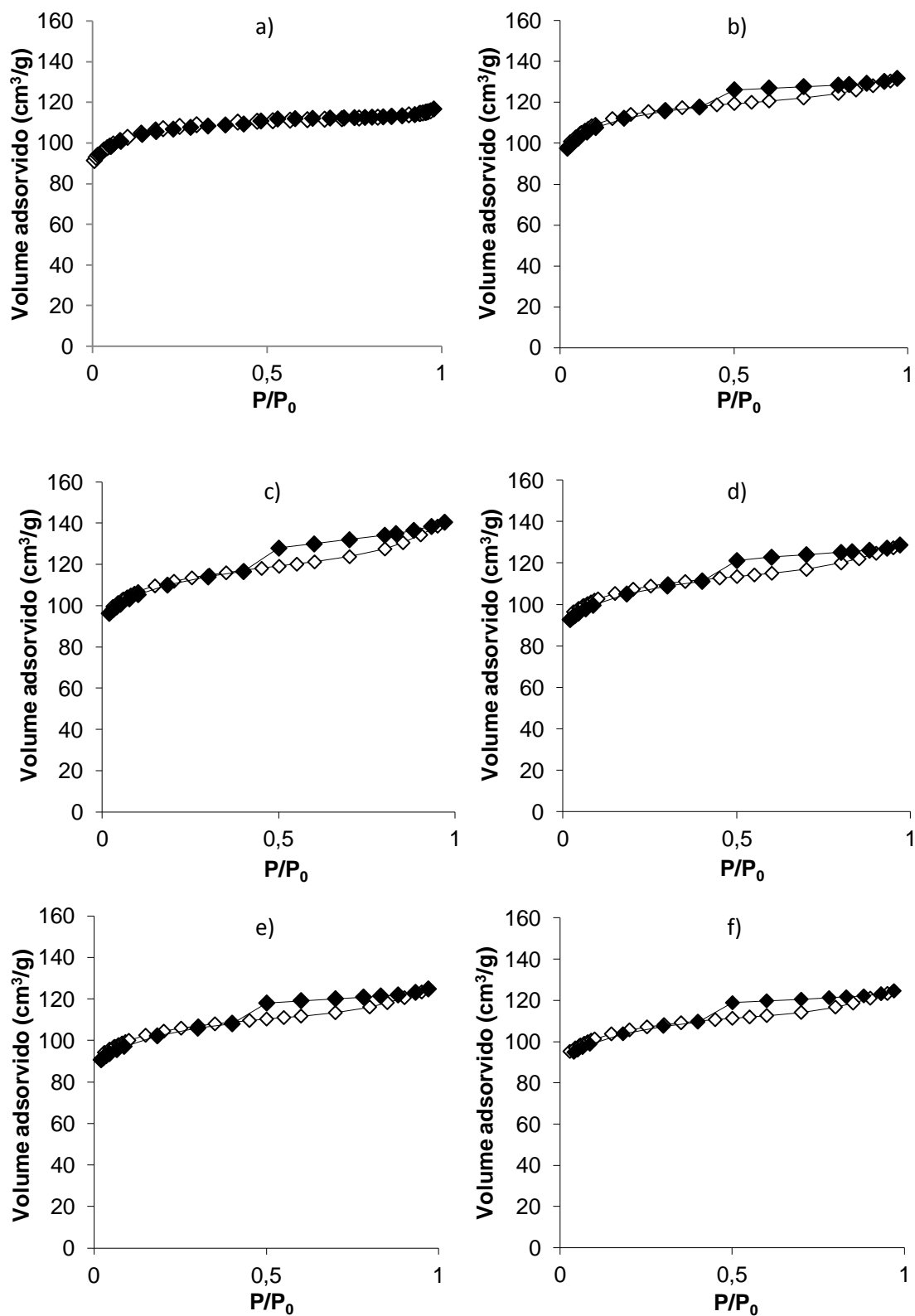
Tabela 4.3- Cristalinidade determinada para as amostras dessilicadas

Amostra	Cristalinidade (%)
ZSM-5 partida	100
ZD0,2/30/40	96
ZD0,3/30/40	97
ZD0,2/30/60	98
ZD0,2/45/60	97
ZD0,2/60/60	97
ZD0,3/30/60	88
ZD0,3/60/60	89

4.1.4. Adsorção de azoto

De forma a verificar o impacto do tratamento de dessilicação sobre as propriedades texturais dos vários zeólitos preparados, recorreu-se à técnica de adsorção de azoto, a qual permite determinar os volumes micro- e mesoporoso, assim como a área de superfície externa,

dos zeólitos. Os estudos de adsorção foram realizados para a amostra de partida e para todas as amostras dessilicadas, estando representados na Figura 4.2:



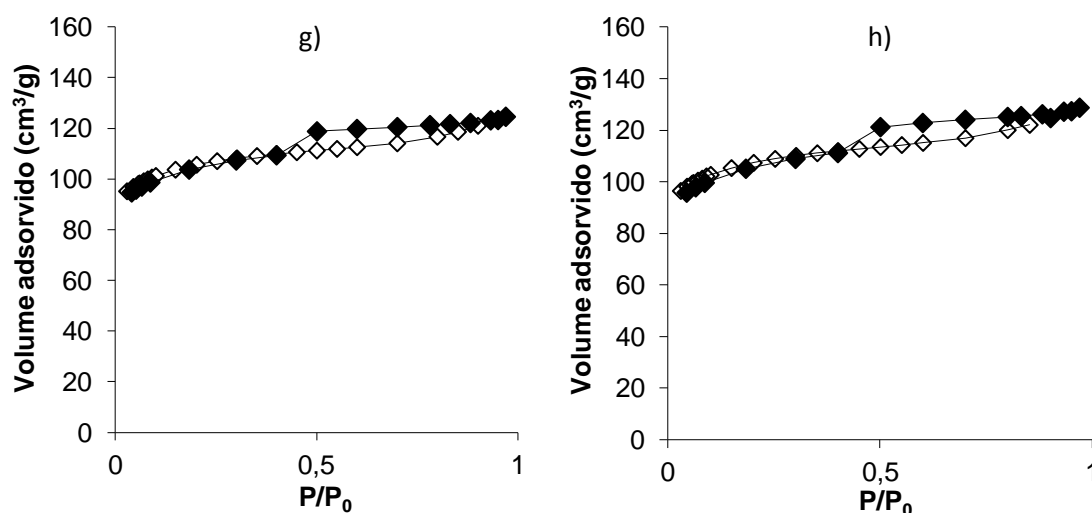


Figura 4.2- Isotérmicas de adsorção (símbolos abertos) e dessorção (símbolos fechados) para as amostras a) ZSM-5 partida; b) ZD0,2/30/40; c) ZD0,3/30/40; d) ZD0,2/30/60; e) ZD0,2/45/60; f) ZD0,2/60/60; g) ZD0,3/30/60; h) ZD0,3/60/60.

A isotérmica de adsorção de azoto da amostra ZSM-5 de partida (sem tratamento, Figura 4.2 a) é do tipo I, com um patamar a pressões relativas elevadas e não contendo nenhuma histerese. Este perfil é típico de um material microporoso, sem significativa mesoporosidade [44,46,48].

De acordo com a Figura 4.2 b-h, verifica-se que as isotérmicas das amostras dessilicadas têm um comportamento típico das isotérmicas do tipo IV. Efectivamente, as curvas de adsorção são características de um sólido com micro- e mesoporosidade, uma vez que há um aumento contínuo da quantidade adsorvida ao longo das pressões relativas [48]. No que respeita às curvas de dessorção, tem-se uma histerese a pressões relativas mais elevadas [43,46,48], o que comprova o aumento da mesoporosidade das amostras dessilicadas. De facto, o aparecimento da histerese está relacionado com a ocorrência de condensação capilar nos mesoporos [22].

As isotérmicas de adsorção de N₂ foram analisadas pelo método t, a partir do qual, foram calculados o volume microporoso (V_{micro}) e a área de superfície externa (A_{ext}). Por outro lado, o volume mesoporoso (V_{meso}) foi calculado pela subtracção do volume microporoso ao volume total, o qual corresponde à quantidade adsorvida a P/P_0 de 0,97. Na Tabela 4.4, apresentam-se os valores obtidos para a amostra de partida e para as amostras dessilicadas.

Tabela 4.4- Caracterização textural para a amostra de partida e para as amostras dessilicadas.

Amostra	V_{micro} (cm³/g)	V_{meso} (cm³/g)	A_{ext} (m²/g)
ZSM-5 partida	0,157	0,022	23
ZD0,2/30/40	0,165	0,039	31
ZD0,3/30/40	0,153	0,064	49
ZD0,2/30/60	0,143	0,035	27
ZD0,2/45/60	0,148	0,045	35
ZD0,2/60/60	0,151	0,042	33
ZD0,3/30/60	0,152	0,047	37
ZD0,3/60/60	0,161	0,056	42

De acordo com a Tabela 4.4, este método confirma que, para a amostra de partida, a mesoporosidade é relativamente pequena [19,48]. Para as amostras dessilicadas, conclui-se que o tratamento básico conduziu a um desenvolvimento da mesoporosidade em todas as amostras. Quanto ao volume microporoso, é de salientar que este não sofre grande modificação devido ao tratamento alcalino, como já tinha sido verificado na literatura [43,45].

O desenvolvimento da mesoporosidade durante o tratamento alcalino é dependente de vários parâmetros: a temperatura, o tempo de dessilicação e concentração de base utilizada. Assim sendo, comparou-se o efeito causado por estes parâmetros nas diversas amostras.

Relativamente ao efeito da temperatura, quando é usada uma concentração de 0,2M, o desenvolvimento de mesoporosidade e da área de superfície externa é semelhante quer a 40°C, quer a 60°C, pelo facto da diferença entre as temperaturas ser mínima. De facto, de acordo com a literatura [19], verifica-se que, para razões Si/Al baixas e para esta concentração, a temperaturas mais baixas dificilmente há um aumento da mesoporosidade com a dessilicação, sendo este mais significativo a temperaturas mais elevadas.

Por outro lado, para uma concentração de base de 0,3M, com o aumento da temperatura é notório que há uma menor quantidade de mesoporos, assim como uma diminuição da área de superfície externa. Efectivamente, na amostra ZD0,3/30/40 parece haver uma maior extracção de Si e Al relativamente à amostra ZD0,3/30/60. No entanto, não se encontrou uma explicação para este facto. Poder-se-ia supor que, a maior temperatura, parte do Si e Al removidos da

estrutura poderiam ficar retidos no interior do catalisador. Contudo, esta explicação não se enquadra com os resultados dos ensaios do metilciclohexano, cujo grau de conversão é extremamente dependente do espaço existente no interior do zeólito (Capítulo 4.2.5.1.), uma vez que estas duas amostras dessilicadas, apresentam uma conversão idêntica.

Quanto ao efeito da variação do tempo de dessilicação, constata-se que, de uma forma geral, há um aumento do volume mesoporoso e da área de superfície externa, com o aumento do tempo de tratamento alcalino. Para além disso, pode-se verificar que estes parâmetros não aumentam linearmente com o tempo de dessilicação, ou seja há uma formação mais eficiente de mesoporos para tempos mais curtos, o que está de acordo com a bibliografia [45].

No que respeita à concentração de base utilizada, uma maior concentração leva a um aumento da mesoporosidade e área de superfície externa, sendo este efeito explicado pela maior extracção de silício e alumínio da rede do zeólito, tal como se verifica na literatura [45] e no Capítulo 4.1.1..

4.2. Testes Catalíticos

Neste trabalho, foram utilizadas duas moléculas modelo para os testes catalíticos, o n-heptano e o metilciclohexano, sendo estas representativas das duas famílias de compostos mais abundantes nas cargas tradicionais do processo de FCC, as parafinas e os naftenos, respectivamente. Seguidamente, apresentam-se os resultados obtidos para cada uma das transformações, na ausência e presença de fenol, utilizando as diferentes amostras de zeólito.

4.2.1. *Cracking* do n-heptano

4.2.1.1. Mecanismo reaccional

O esquema reaccional para o *cracking* do n-heptano, tendo como base o mecanismo de cisão- β , está representado na Figura 4.3. O *cracking* catalítico de parafinas [71,72,73], como o n-heptano, inicia-se, na maioria dos casos, com a protonação do alcano, com formação de um carbocátion penta-coordenado (Reacção 1-a), seguida de *cracking* protolítico (Reacção 1b), onde são formados os primeiros iões carbénio ($C_2^+ - C_6^+$) e parafinas C_1-C_5 . Estes primeiros iões carbénio podem desorver como alcenos, restaurando os centros ácidos onde eles foram adsorvidos, ou dar origem aos iões carbénio n-heptil por transferência de hidreto (Reacção 1c) entre a molécula de n-heptano e os primeiros iões carbénio (desorvidos como alcanos).

Posteriormente à formação dos carbocátions n-heptil, a reacção prossegue através da isomerização do carbocátion heptil, formando diferentes espécies C_7^+ , que vão seguidamente sofrer cisão- β , dando origem a uma olefina e a um novo carbocátion (Reacções 3-7). Este carbocátion pode desorver na forma de uma parafina, após abstracção de hidreto com o n-heptano.

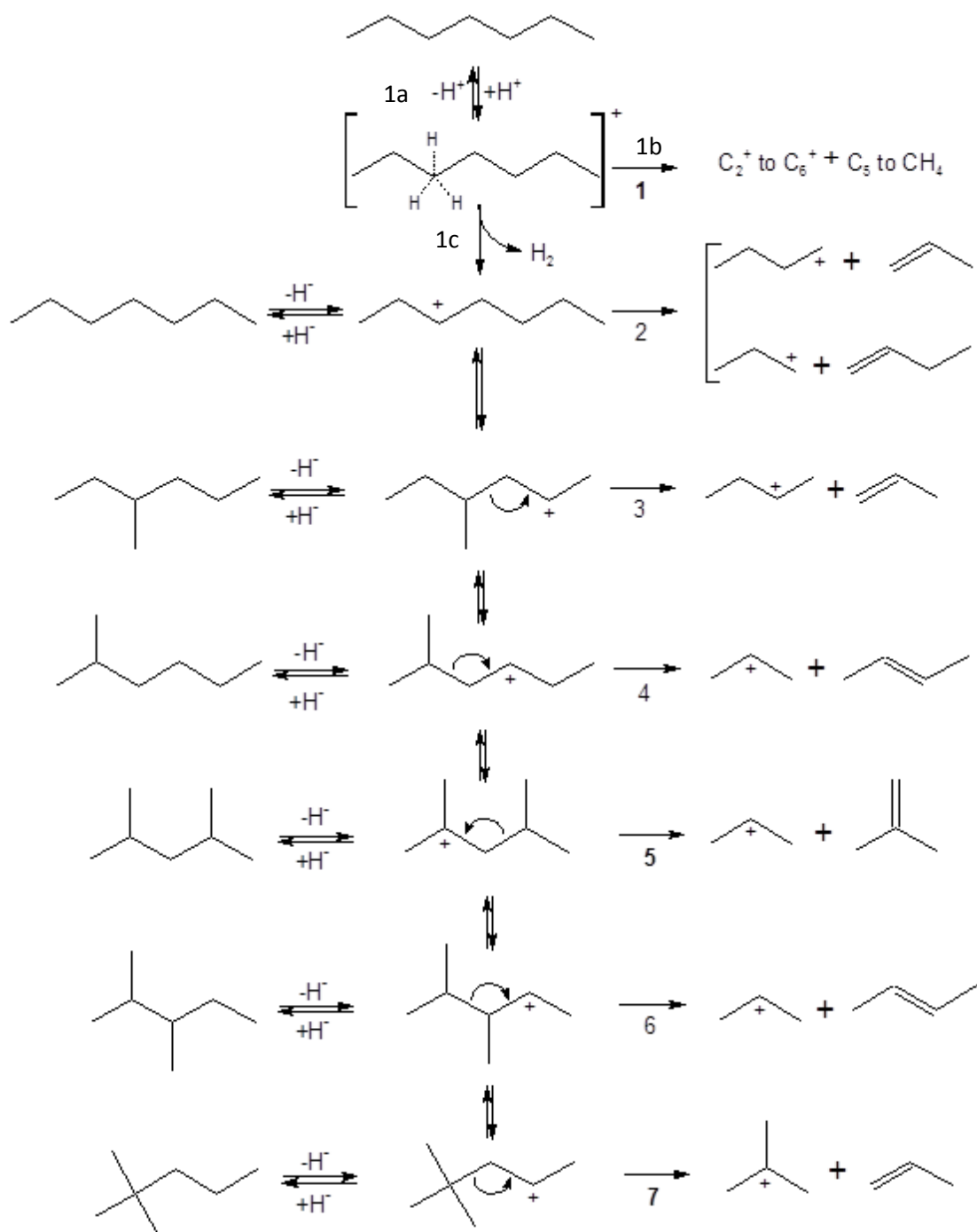


Figura 4.3- Mecanismo de cisão- β para o *cracking* do n-heptano [14].

De entre as reacções acima referidas, as mais prováveis são a 5 e a 7, pois envolvem formação de carbocátions secundários e terciários. Assim, os principais produtos do *cracking* do n-heptano serão propano e isobuteno e propileno e isobutano.

4.2.2. Transformação do n-heptano puro- influência da dessilicação

4.2.2.1. Actividade e desactivação

Neste capítulo, é apresentado o estudo da influência da geração de mesoporos por tratamento alcalino no desempenho dos zeólitos comparativamente ao zeólito de partida, para a transformação do n-heptano. Para tal, apresenta-se em seguida (Figura 4.4), a evolução da conversão ao longo do tempo de reacção (TOS-*time-on-stream*), para os testes catalíticos realizados com n-heptano puro.

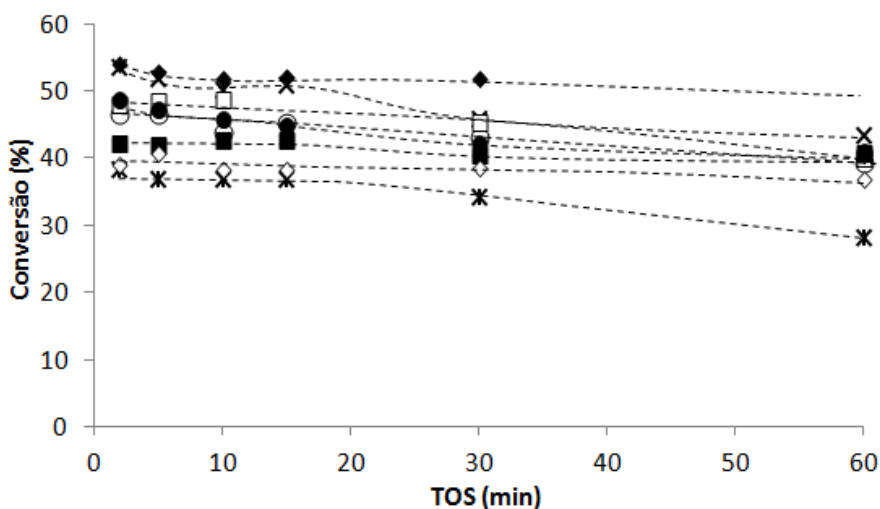


Figura 4.4- Conversão em função do tempo de reacção para o zeólito de partida ZSM-5 (✱) e para os zeólitos dessilicados: ZD0,2/30/40(◇); ZD0,3/30/40(◆);ZD0,2/30/60(○);ZD0,2/45/60(x); ZD0,2/60/60(□);ZD0,3/30/60(●);ZD0,3/60/60(■).

Pela Figura 4.4, constata-se que todos os zeólitos dessilicados apresentam conversões maiores, quando comparados com o zeólito de partida. Isto pode ser explicado pelo facto da difusão das moléculas de n-heptano poder estar mais facilitada nas amostras dessilicadas, devido ao aumento da mesoporosidade e da área de superfície externa, relativamente ao zeólito ZSM-5, o qual é conhecido pelos seus canais estreitos e tortuosos.

Na Tabela 4.5, apresentam-se as quantidades de carbono acumuladas após 60 min de reacção, para o zeólito de partida e para alguns zeólitos dessilicados.

Tabela 4.5- Quantidade de carbono acumulada após 60 min de reacção.

Amostra	% Carbono
ZSM-5 partida	1,19
ZD0,2/30/40	1,33
ZD0,3/30/40	1,16
ZD0,2/30/60	1,07

De acordo com os resultados das análises do teor de carbono, verifica-se que todas as amostras apresentam teores de carbono semelhantes, o que significa que o aumento do volume mesoporoso não foi acentuado ao ponto de originar a um aumento da formação de coque.

Na Tabela 4.6, apresenta-se uma comparação dos resultados obtidos pela adsorção de N₂ para as amostras frescas e após o teste catalítico, com o intuito de avaliar a porosidade com a dessilicação.

Tabela 4.6- Comparação dos resultados obtidos na adsorção de N₂ para as amostras frescas e após 60 min de reacção.

Amostra	Amostras frescas			Após teste catalítico		
	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	A _{ext} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	A _{ext} (m ² /g)
ZSM-5 partida	0,157	0,022	23	0,096	0,018	11
ZD0,2/30/40	0,165	0,039	31	0,124	0,042	35
ZD0,3/30/40	0,153	0,064	49	0,117	0,060	43
ZD0,2/30/60	0,152	0,047	37	0,127	0,039	31

Pela Tabela 4.6, verifica-se que a microporosidade é menor para as amostras após teste catalítico do que para as amostras frescas, sendo que o volume mesoporoso e a área de superfície externa se mantêm praticamente idênticos. Relativamente às amostras dessilicadas, observa-se que a diminuição da porosidade devida à presença das moléculas de coque é menos acentuada.

Em seguida, apresenta-se uma descrição mais detalhada da influência dos diferentes parâmetros, tempo, temperatura e concentração, na evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo de reacção (TOS).

- **Efeito da variação do tempo:**

Na Figura 4.5, compara-se a evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para os diferentes tempos de dessilicação usados, 30, 45 e 60 minutos.

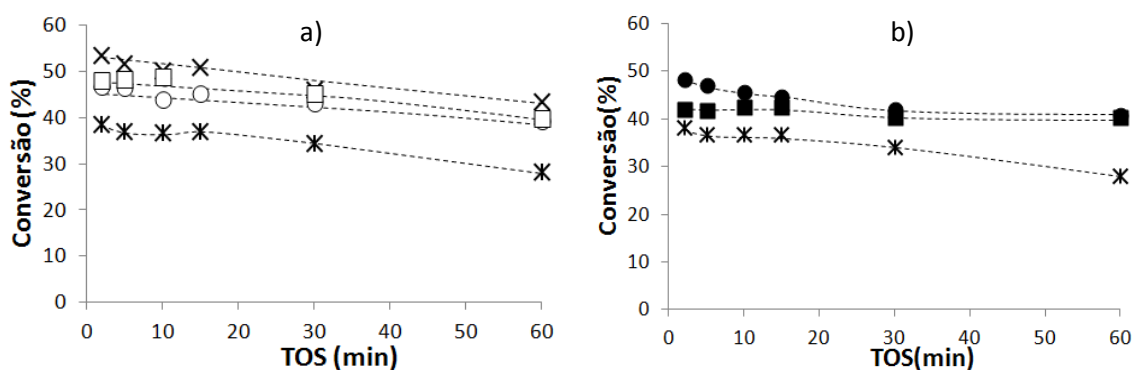


Figura 4.5- Evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para a amostra de partida ZSM-5 (*) e para as amostras dessilicadas a) para uma concentração de NaOH de 0,2M: ZD0,2/30/60 (o); ZD0,2/45/60 (X); ZD0,2/60/60 (□) e b) para uma concentração de NaOH de 0,3M: ZD0,3/30/60 (●); ZD0,3/60/60 (■).

A partir da Figura 4.5, em primeiro lugar, constata-se que o efeito do aumento do tempo de dessilicação tem um maior impacto quando se utiliza uma concentração de NaOH menor (0,2M), comparativamente a uma concentração de 0,3M. Para além disso, em ambos os casos se verifica, embora as diferenças não sejam muito acentuadas, que tempos de tratamentos mais curtos conduzem a um aumento progressivo da conversão, enquanto para tempos mais longos (60 min) este efeito benéfico é reduzido. Isto pode suceder, não por existir um eventual bloqueio de poros, o qual não foi confirmado no caso do metilciclohexano (Capítulo 4.2.5.), mas devido a uma possível diminuição do número de centros ácidos mais fortes (Brönsted), para tempos mais longos. Esta suposição da acidez poderá ser fundamentada pelos valores que advêm da análise química, uma vez que há uma maior remoção de Al para tratamentos efectuados com tempos mais elevados. Para confirmar esta hipótese, seria necessário recorrer à espectroscopia de infravermelho, técnica esta que não foi possível realizar no decorrer deste trabalho.

- **Efeito da variação da temperatura:**

Na Figura 4.6, apresenta-se a comparação da evolução da conversão do n-heptano ao longo da temperatura de reacção para as amostras preparadas com diferentes temperaturas de dessilicação, 40°C e 60°C.

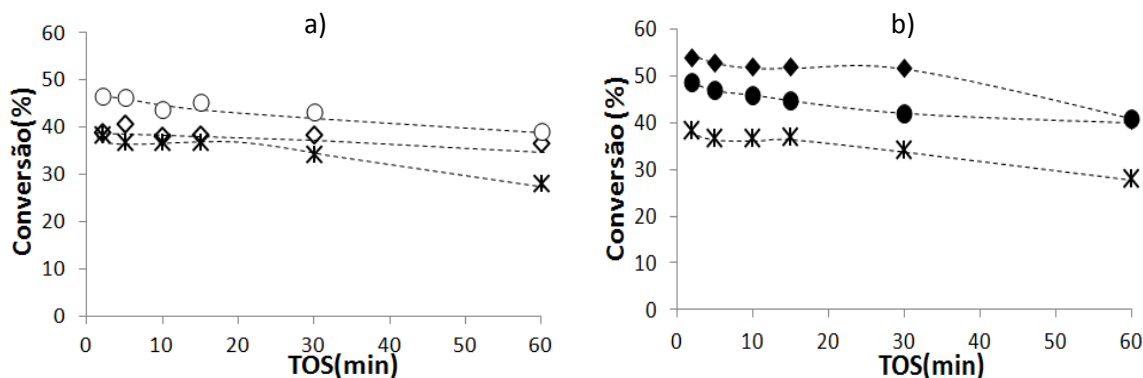


Figura 4.6- Evolução da conversão do n-heptano ao longo da temperatura da reacção para a amostra de partida ZSM-5 (X) e para as amostras dessilicadas a) para uma concentração de NaOH de 0,2M: ZD0,2/30/40 (◇); ZD0,2/30/60 (○) e b) para uma concentração de NaOH de 0,3M: ZD 0,3/30/40 (◆); ZD0,3/30/60 (●).

Pela análise da Figura 4.6, observa-se que quando é usada uma concentração de base de 0,2M, a conversão aumenta com o aumento da temperatura de dessilicação. Pelo contrário, quando se usa uma concentração de base de 0,3M, há um maior desempenho dos catalisadores dessilicados, para uma temperatura de dessilicação menor. Para uma concentração de base de 0,3M, o efeito verificado pode ser fundamentado pelos resultados obtidos na adsorção de azoto, os quais mostram a existência de um maior grau de dessilicação a 40°C e, portanto, obtêm-se maiores conversões. No entanto, para as amostras cuja concentração da base utilizada foi de 0,2M, os resultados são mais difíceis de entender, visto que ambas as amostras apresentam um volume mesoporoso idêntico, pelo que seriam necessários mais dados para compreender o efeito da temperatura observado.

- **Efeito da variação da concentração:**

Na Figura 4.7, relaciona-se o desempenho dos catalisadores zeolíticos, no que respeita à conversão do n-heptano, com a variação da concentração da base utilizada, tendo sido usadas concentrações de hidróxido de sódio de 0,2M e 0,3M.

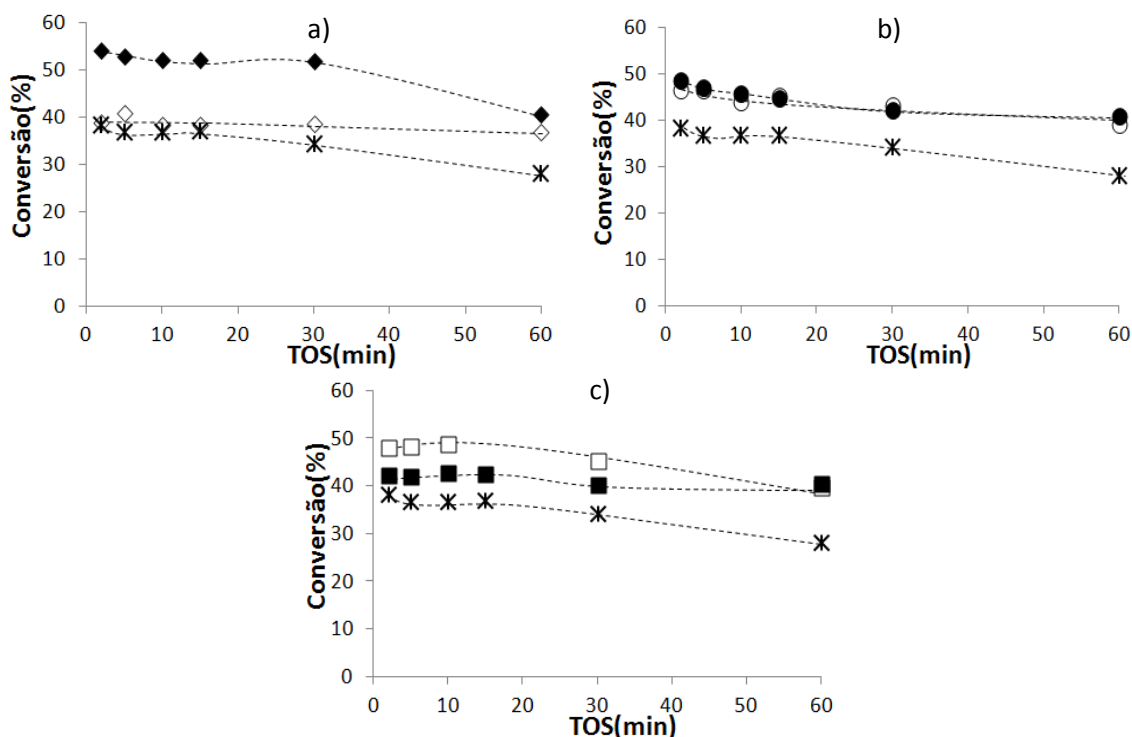


Figura 4.7- Evolução da conversão do n-heptano ao longo da concentração da base para a amostra de partida (✱) ZSM-5 e para as amostras dessilicadas: a) ZD0,2/30/40 (◇); ZD0,3/30/40 (◆); b) ZD0,2/30/60 (○); ZD0,3/30/60 (●); c) ZD0,2/60/60 (□); ZD0,3/60/60 (■).

Se se compararem os resultados da análise da adsorção de N_2 (Capítulo 4.1.4.), é possível verificar que para todas as amostras, há um aumento da mesoporosidade com o aumento da concentração de NaOH utilizada. No entanto, este efeito apenas se traduz num aumento de conversão para as amostras apresentadas na Figura 4.7 a), e não nas restantes, como seria expectável, havendo, inclusive, no caso das amostras da Figura 4.7 c), uma diminuição da conversão com o aumento da concentração.

Efectivamente, no caso das amostras da Figura 4.7 a), o facto de aumentarmos a concentração da solução alcalina origina um aumento no volume mesoporoso de cerca de 64% (ver Tabela 4.4, Capítulo 4.1.4.), sendo que este aumento bastante considerável da mesoporosidade se poderá sobrepor a uma possível diminuição mais acentuada da acidez causada pela maior remoção de Al a concentrações mais elevadas.

Na Figura 4.7 b), verifica-se que ambas as amostras têm conversões semelhantes, não havendo um efeito positivo do aumento da concentração. De facto, para esta situação, o aumento da concentração de base apenas resultou num aumento de mesoporosidade de aproximadamente 35% (ver Tabela 4.4, Capítulo 4.1.4.), bastante mais baixa que a anterior, o que poderá ser apenas o suficiente para contrabalançar a possível diminuição da acidez devida à

remoção de Al com o aumento da concentração, a qual é de cerca de 24% (ver Tabela 4.1, Capítulo 4.1.1.).

Por último, na Figura 4.7 c), constata-se que a amostra dessilicada utilizando uma concentração maior, apresenta menor actividade. Possivelmente, neste caso, o efeito da perda de acidez por extracção dos Al (87% - Tabela 4.1, Capítulo 4.1.1.) com o aumento da concentração poderá ter um efeito mais preponderante que o aumento da mesoporosidade (34% - Tabela 4.4, Capítulo 4.1.4.) sobre a conversão final.

4.2.2.2. Distribuição de produtos

Com o intuito de verificar o efeito da dessilicação sobre a distribuição de produtos, comparam-se os resultados obtidos a 2 minutos de reacção, para duas amostras dessilicadas com valores próximos de conversão. É de notar que não foi possível a comparação com o zeólito de partida, visto que este apresentava uma conversão mais baixa a 2 minutos de reacção. Na Tabela 4.7, apresenta-se a distribuição de produtos para a transformação de n-heptano, para uma conversão aproximada de 48%, correspondentes às amostras ZD0,2/60/60 e ZD0,3/30/60. Os produtos formados através da transformação do n-heptano podem ser divididos em três famílias, sendo elas os produtos de *cracking*, os isómeros de n-heptano e os aromáticos.

Tabela 4.7- Selectividades dos produtos a 2 minutos de reacção para a transformação do n-heptano, a conversão constante, para as amostras ZD0,2/60/60 e ZD0,3/30/60.

Amostra	ZD0,2/60/60	ZD0,3/30/60
Conversão (%)	48,0	48,5
Produtos <i>Cracking</i>		
Metano	0,3	0,4
Etano	7,7	8,0
Propano	28,0	27,3
Propileno	15,8	16,3
Butanos	18,6	20,3
Butenos	9,0	9,6
Pentanos	3,0	3,3
Pentenos	2,0	2,2
Hexanos	0,7	1,0
Hexenos	0,5	0,7
Heptenos	0,4	0,5
Total	86,0	89,6
Isómeros do n-heptano		
	0	0
Aromáticos		
Tolueno	3,9	3,6
Xilenos	10,0	6,7
TMB	0	0
Total	14,0	10,2
Razões molares		
Iso/n	0,64	0,69
O/P	0,54	0,55

Pela distribuição dos diferentes produtos [74], é possível verificar que os zeólitos dessilicados apresentam resultados relativamente idênticos, mostrando-se mais selectivos para os produtos de *cracking*. As espécies C₃ e C₄ são as mais abundantes, uma vez que resultam directamente do mecanismo de cisão-β. Neste mecanismo, há um passo de isomerização que precede o passo de *cracking*. Contudo, a produção de isómeros do n-heptano é, em ambos os zeólitos dessilicados, muito menor que a de produtos de *cracking*. Isto evidencia que os isómeros do n-heptano não são facilmente dessorvidos e sofrem reacções de *cracking*, uma vez que são muito mais reactivos do que o n-heptano. Em contrapartida, os produtos que apresentam

quantidades mais baixas, sendo eles formados através do *cracking* protolítico, transferência de H₂ e reacções de oligomerização são o metano, C₅ e C₆.

A razão molar olefinas/parafinas indica-nos a capacidade de transferência de hidrogénio nos zeólitos. Quanto menor a razão olefinas/parafinas, maior é o consumo de olefinas em reacções de transferência de H₂. A partir da análise da Tabela 4.7, verifica-se que a razão molar olefinas/parafinas para a amostra com um tratamento de dessilicação maior, ZD0,3/30/60, é praticamente idêntica à obtida para amostra ZD0,2/60/60, concluindo-se que, para esta situação, o aumento do volume mesoporoso não teve qualquer consequência sobre as reacções de transferência de H₂, apesar de estas serem bimoleculares e beneficiarem com o facto de se aumentar o espaço no interior dos poros do catalisador.

Relativamente à razão molar entre produtos de *cracking* ramificados e lineares, $\frac{(i-C4+i-C5)}{(n-C4+n-C5)}$, observa-se um ligeiro aumento da razão para a amostra mais dessilicada, ZD0,3/30/60, indiciando que a formação de produtos ramificados é favorecida, comparativamente à amostra ZD0,2/60/60. Isto é certamente devido ao aumento do volume mesoporoso, e, portanto, a uma melhoria da difusão dos produtos mais volumosos no interior da estrutura.

4.2.3. Transformação do n-heptano com fenol- efeito da dessilicação:

4.2.3.1. Actividade e desactivação

Nas Figuras 4.8 a 4.12, compara-se, para a reacção de transformação de n-heptano, o efeito do fenol (composto escolhido para simular o co-processamento dos bio-óleos hidrotratados com as cargas tradicionais do processo de FCC) sobre a amostra de partida e as amostras dessilicadas, com o intuito de avaliar se, o aumento da mesoporosidade resultante do tratamento de dessilicação se traduz numa diminuição do efeito desactivante induzido por esta molécula oxigenada.

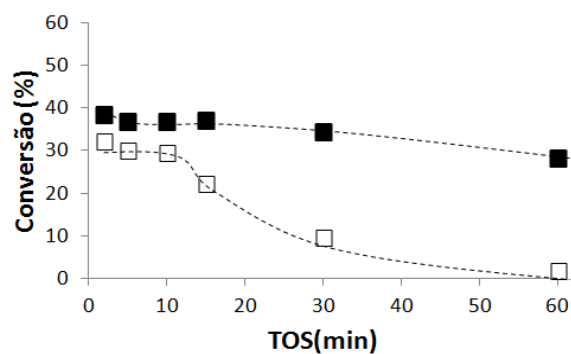


Figura 4.8- Evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para a amostra de partida ZSM-5 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).

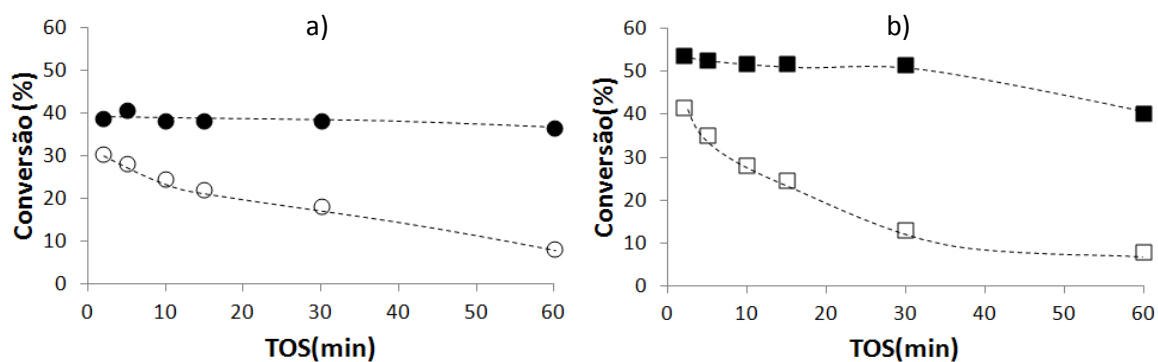


Figura 4.9- Evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para as amostras dessilicadas a) ZD0,2/30/40; b) ZD0,3/30/40 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).

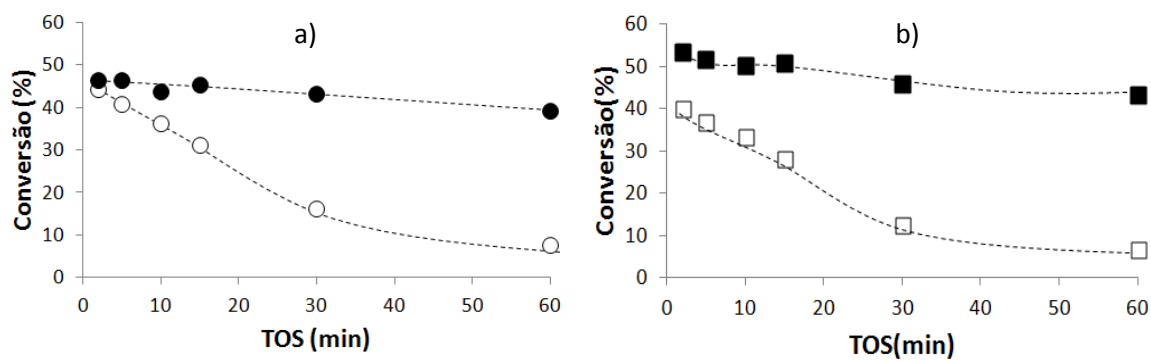


Figura 4.10- Evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para as amostras dessilicadas a) ZD0,2/30/60; b) ZD0,2/45/60 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).

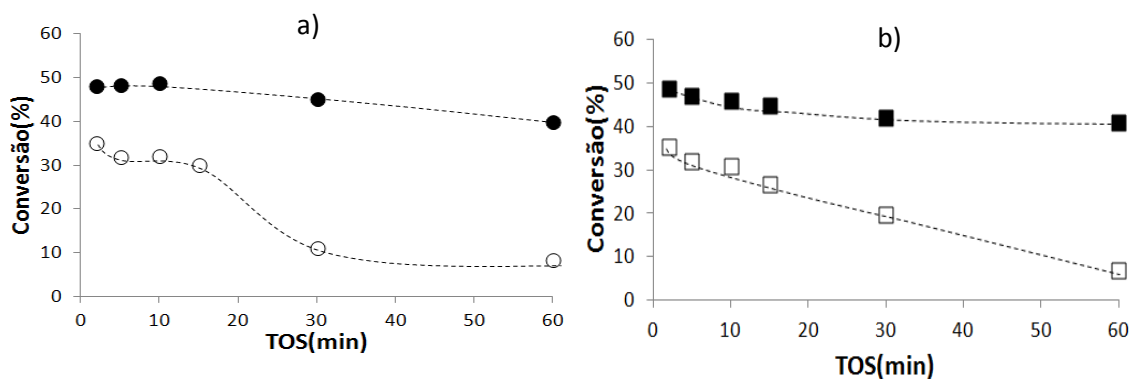


Figura 4.11- Evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para as amostras dessilicadas a) ZD0,2/60/60; b) ZD0,3/30/60 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).

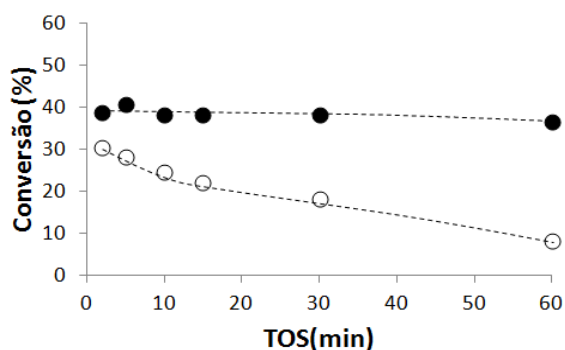


Figura 4.12- Evolução da conversão do n-heptano ao longo do tempo da reacção para a amostra dessilicada ZD0,3/60/60 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).

A partir da observação das Figuras 4.8-4.12, verifica-se que em todos os casos a presença de fenol induz uma desactivação adicional dos zeólitos, que se verifica desde os primeiros instantes da reacção, sendo o efeito desta molécula fenólica bastante acentuado ao longo do tempo. Isto deve-se à adsorção do fenol nos centros ácidos do catalisador, simultaneamente com as moléculas de coque oriundas da transformação do n-heptano [13], o que explica o aumento da quantidade de carbono adsorvida nos catalisadores na presença de fenol relativamente ao ensaio com o n-heptano puro (Tabela 4.8). No entanto, é possível constatar que o efeito do fenol é diferente consoante a amostra.

Tabela 4.8- Quantidade de carbono na presença e ausência de fenol, após 60 min de reacção.

Amostra	Ausência Fenol	Presença Fenol
ZSM-5	1,19	4,98
ZD0,2/30/40	1,33	4,47
ZD0,3/30/40	1,16	5,12
ZD0,2/30/60	1,07	5,01

Para uma melhor avaliação do impacto do fenol sobre a actividade inicial e final dos zeólitos, calculou-se a perda de actividade relativa após 2 e 60 minutos de reacção (Tabela 4.9), para os ensaios com fenol. Assim, foi possível fazer uma comparação mais precisa relativamente à perda de conversão adicional devido à presença do composto oxigenado. Esta perda de actividade causada pela molécula oxigenada é calculada pela seguinte equação 10:

$$Perda\ de\ actividade\ (\%) = \left(1 - \frac{Convers\tilde{a}o\ residual\ Fenol}{Convers\tilde{a}o\ residual\ n - hp}\right) * 100 \quad \text{Equa\c{c}\~ao\ 10}$$

Tabela 4.9- Perda de actividade relativa após 2 e 60 min de reacção para as diferentes amostras, devida ao efeito do fenol.

Perda de actividade relativa (%)		
Amostra	TOS (2 min)	TOS (60 min)
ZSM-5 partida	16	94
ZD0,2/30/40	25	73
ZD0,3/30/40	19	82
ZD0,2/30/60	5	82
ZD0,2/45/60	25	85
ZD0,2/60/60	27	79
ZD0,3/30/60	28	83
ZD0,3/60/60	38	88

A partir da Tabela 4.9, é possível observar que, na maior parte dos casos, a desactivação adicional a 2 minutos de reacção devida à presença de fenol é maior nas amostras dessilicadas do que no zeólito ZSM-5 de partida, aumentando esta com a severidade do tratamento, isto é com o aumento da mesoporosidade dos zeólitos.

Contudo, há uma excepção para a amostra ZD0,2/30/60, para a qual a perda de actividade relativa devida ao fenol é de apenas 5%. Esta é uma amostra que não sofreu grandes

alterações relativamente à amostra de partida e, portanto, este efeito poderá resultar do facto de haver algum aumento da mesoporosidade, o qual facilita a difusão das moléculas, e ao mesmo tempo deste aumento de mesoporosidade não ser excessivo, uma vez que este poderá originar uma maior acumulação de fenol, mesmo para tempos iniciais. Após 60 minutos de reacção, verifica-se que o zeólito ZSM-5 de partida apresenta uma maior perda de actividade relativa devida ao fenol do que as amostras dessilicadas. Ainda assim, o impacto do fenol após 60 minutos de reacção continua a ser bastante pronunciado, mesmo para as amostras dessilicadas.

Relativamente à estabilidade das amostras na presença de fenol, as Figuras 4.8-4.12 mostram que, contrariamente ao que acontece com a maior parte das amostras, para as quais a perda de conversão é gradual ao longo do tempo, para as amostras cujo tratamento alcalino foi mais severo (ZD0,2/60/60 e ZD0,3/60/60), a desactivação devido ao fenol é pronunciada nos minutos iniciais, havendo depois uma estabilização da conversão até, aproximadamente, 20 minutos de reacção, sendo que o efeito mais pronunciado só se verifica após este período.

4.2.3.2. Efeito do fenol na porosidade e estimativa da quantidade de fenol acumulado

Na Tabela 4.10, apresenta-se uma comparação dos resultados obtidos pela adsorção de N_2 na presença e ausência de fenol, de forma a avaliar o impacto do fenol sobre a porosidade dos zeólitos.

Tabela 4.10- Comparação dos resultados da adsorção de N_2 na presença e ausência de fenol, após 60 min de reacção.

Amostra	Ausência de fenol			Presença de fenol		
	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	A_{ext} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	A_{ext} (m^2/g)
ZSM-5 partida	0,096	0,018	11	0,027	0,007	0,48
ZD0,2/30/40	0,124	0,042	35	0,077	0,027	19
ZD0,3/30/40	0,117	0,060	43	0,057	0,046	27
ZD0,2/30/60	0,127	0,039	31	0,053	0,018	9

A partir da análise da Tabela 4.10, verifica-se que, qualquer que seja a amostra, ocorre uma diminuição dos volumes micro- e mesoporoso, bem como da superfície externa. No

entanto, a diminuição relativa da porosidade devida ao fenol é menos acentuada no caso dos zeólitos dessilicados.

Na Tabela 4.11, apresentam-se uma estimativa da quantidade de fenol adsorvida, para o zeólito de partida e para os zeólitos dessilicados após 60 minutos de reacção, tendo esta sido calculada quer a partir do volume microporoso, quer da percentagem de carbono, pela diferença dos valores obtidos com e sem o fenol na alimentação.

Tabela 4.11- Quantidade de fenol acumulado após 60 minutos de reacção.

Amostra	Fenol acumulado (mmol/g)	
	V _{micro}	% Carbono
ZSM-5 partida	0,682	0,526
ZD0,2/30/40	0,459	0,428
ZD0,3/30/40	0,588	0,549
ZD0,2/30/60	0,665	0,542

A Tabela 4.11 mostra que, tanto para o zeólito de partida como para o zeólito dessilicado ZD0,2/30/60, as quantidades de fenol estimadas pela adsorção de N₂ são maiores do que as calculadas pelo conteúdo de carbono, o que indicia que a desactivação na presença da molécula fenólica deve-se quer ao envenenamento directo dos centros ácidos por fenol, quer ao bloqueio dos poros. Este efeito de bloqueio de poros observado para estas amostras é mais evidente para o zeólito ZSM-5 de partida, tal como se constata na perda de conversão após 60 minutos de reacção, sendo mais significativo para o zeólito de partida, como se pode verificar na Tabela 4.9, Capítulo 4.2.3.1.. No caso das amostras ZD0,2/30/40 e ZD0,3/30/40, obtiveram-se quantidades praticamente idênticas de fenol a partir do volume microporoso e da percentagem de carbono, pelo que para estas amostras parece haver uma redução do efeito de bloqueio de poros.

4.2.3.3. Distribuição de produtos

Na Tabela 4.12, apresenta-se a distribuição de produtos após 2 minutos de reacção para a transformação do n-heptano na presença de fenol, para as mesmas amostras dessilicadas que foram comparadas para o n-heptano puro. Também neste caso não foi possível comparar com os resultados obtidos para o zeólito ZSM-5 de partida, devido às diferenças de conversão.

Tabela 4.12- Selectividades dos produtos após 2 minutos de reacção para a transformação do n-heptano com fenol, para as amostras ZD0,2/60/60 e ZD0,3/30/60.

Amostra	ZD0,2/60/60	ZD0,3/30/60
Conversão (%)	35,0	35,2
Produtos <i>Cracking</i>		
Metano	0,3	0,3
Etano	7,7	8,4
Propano	28,8	27,8
Propileno	16,7	17,6
Butanos	18,4	16,8
Butenos	9,5	10,6
Pentanos	3,0	2,8
Pentenos	2,2	2,5
Hexanos	0,6	0,6
Hexenos	0,5	0,5
Heptenos	0,9	0,4
Total	88,6	88,3
Isómeros do n-heptano	0	0
Aromáticos		
Tolueno	3,6	3,1
Xilenos	7,8	8,6
TMB	0	0
Total	11,4	11,7
Razões molares		
Iso/n	0,54	0,56
O/P	0,56	0,64

Da análise da Tabela 4.12, verifica-se que, na presença de fenol, não há diferenças significativas, pelo facto de aumentarmos o grau de dessilicação.

4.2.4. Cracking do metilciclohexano

4.2.4.1. Mecanismo reaccional

A transformação do metilciclohexano é particularmente interessante porque permite uma melhor compreensão dos mecanismos de formação de aromáticos e coque. No entanto, a química do *cracking* de naftenos é muito complexa, devido ao elevado número de reacções que podem ocorrer simultaneamente: abertura do anel, transferência de hidrogénio, isomerização e *cracking* [75,76].

O *cracking* do metilciclohexano pode ocorrer através de dois mecanismos distintos: mecanismo protolítico (monomolecular) e mecanismo por cisão- β (bimolecular).

O mecanismo protolítico é caracterizado por ser o primeiro passo reaccional e corresponde à protonação do metilciclohexano, formando um ião carbónio, seguida de *cracking* na posição α relativamente ao carbono com a carga positiva. O *cracking* protolítico pode ocorrer quer nas ligações C-C, quer nas ligações C-H, do anel, originando metano ou hidrogénio, respectivamente, e um ião carbénio (Figuras 4.13 e 4.14).

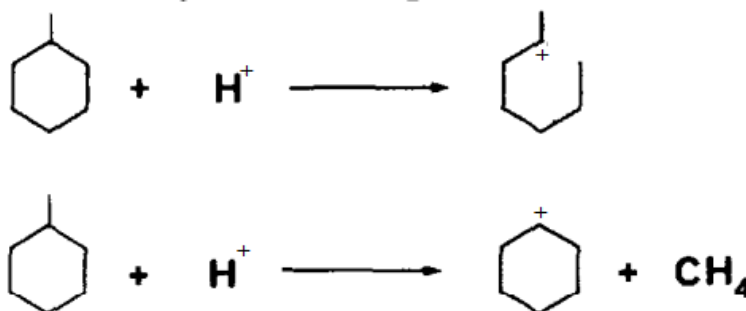


Figura 4.13- *Cracking* protolítico: Quebra da ligação C-C [76].



Figura 4.14- *Cracking* protolítico: Quebra da ligação C-H [76].

Uma vez formados os primeiros iões carbénio pentacoordenados, estes podem desovar como olefinas, restituindo o protão H^+ ao catalisador zeolítico (transferência de protão a partir do carbocatião), isomerizar dando origem a carbocatiões com a estrutura do dimetilpentano ou etilciclopentano antes da etapa da abertura do anel, para produzir espécies intermediárias mais estáveis, ou podem reagir imediatamente por cisão- β (Figura 4.15).

A cisão- β leva à abertura do anel e à formação de carbocatiões C_7 olefínicos. Estas espécies são muito reactivas e podem sofrer rearranjos intermoleculares, com formação de novas e mais estáveis espécies C_7 adsorvidas. Estes iões carbénios C_7 olefínicos podem, então, por transferência de hidreto com a molécula de metilciclohexano, dar origem a heptenos, ou sofrer uma nova cisão- β , com a formação de espécies C_3 e C_4 (*cracking* secundário).

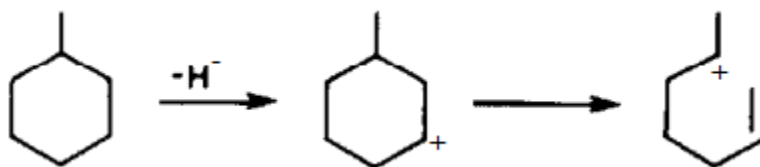


Figura 4.15 - *Cracking* do carbocatião metilciclohexil por cisão- β .

4.2.5. Transformação do metilciclohexano puro- influência da dessilicação

4.2.5.1. Actividade e desactivação

Da mesma forma que para o n-heptano, também para o metilciclohexano se estudou a evolução da conversão ao longo do tempo de reacção, comparando os resultados da amostra de ZSM-5 de partida com os das amostras sujeitas ao tratamento alcalino (Figura 4.16).

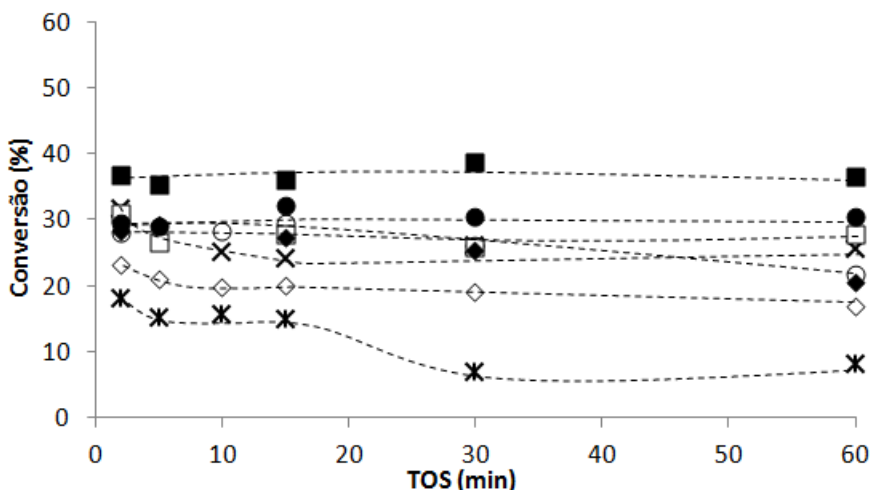


Figura 4.16- Conversão em função do tempo de reacção para o zeólito de partida ZSM-5 (*) e para os zeólitos dessilicados: ZD0,2/30/40(◇); ZD0,3/30/40(◆);ZD0,2/30/60(○);ZD0,2/45/60(x); ZD0,2/60/60(□);ZD0,3/30/60(●);ZD0,3/60/60(■).

A partir da Figura 4.16, verifica-se que tanto o zeólito ZSM-5 de partida como os zeólitos dessilicados mantêm um bom nível de estabilidade ao longo do tempo de reacção,

apesar das amostras tratadas em meio alcalino apresentarem maior estabilidade. Pela análise da Tabela 4.13, observa-se que, de forma geral, a formação de coque nas amostras é idêntica. No entanto, como a amostra de partida é mais impedida estereoquimicamente, o impacto do coque na actividade vai ser superior.

Tabela 4.13- Quantidade de carbono acumulado após 60 minutos de reacção, para as diversas amostras.

Amostra	% Carbono
ZSM-5 partida	1,99
ZD0,2/30/40	1,63
ZD0,3/30/40	1,36
ZD0,2/30/60	1,07
ZD0,3/30/60	1,58

Na Tabela 4.14, apresenta-se, tal como no caso do n-heptano, uma comparação dos resultados obtidos pela adsorção de N₂ para as amostras frescas e após 60 minutos de reacção.

Tabela 4.14- Comparação dos resultados obtidos na adsorção N₂ para as amostras frescas e após 60 minutos de reacção.

Amostra	Amostras frescas			Após 60 minutos de reacção		
	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	A _{ext} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	A _{ext} (m ² /g)
ZSM-5 partida	0,157	0,022	23	0,120	0,022	17
ZD0,3/30/60	0,152	0,047	37	0,116	0,037	27

A partir da observação da Tabela 4.14, constata-se que, para ambas as amostras, há uma diminuição do volume microporoso devido à presença de coque (após 60 minutos de reacção). No que respeita ao volume mesoporoso e à área de superfície externa semelhantes, enquanto para o zeólito de partida não se verifica qualquer alteração, para a amostra dessilicada e contrariamente ao que se verifica para o n-heptano, parece ocorrer uma diminuição destes parâmetros após o teste catalítico. Provavelmente, sendo o metilciclohexano uma molécula mais volumosa, poderá haver uma maior contribuição da superfície externa para a transformação da mesma.

Para além disso, tal como foi discutido anteriormente para o caso do n-heptano, também para o metilciclohexano todos os zeólitos dessilicados apresentam conversões superiores à do zeólito de partida. Se compararmos os resultados obtidos para o n-heptano (Capítulo 4.2.2.1.) e

metilciclohexano com o zeólito ZSM-5 de partida, é possível verificar que os valores de conversão alcançados para a transformação do n-heptano são superiores aos obtidos com o metilciclohexano, embora o metilciclohexano seja um composto muito mais fácil de craquear, não necessitando de centros ácidos tão fortes. De facto, o metilciclohexano, por ser uma molécula mais volumosa, tem maior dificuldade em aceder aos centros ácidos do catalisador, nos quais ocorre a reacção, dado o tamanho dos poros deste zeólito. Assim, ao aumentar-se o grau de mesoporosidade das amostras, está-se a favorecer a difusão do metilciclohexano no interior da estrutura do zeólito e, portanto, a promover a conversão.

Seguidamente, apresenta-se uma análise mais detalhada da influência dos diferentes parâmetros, tempo, temperatura e concentração, na evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo de reacção (TOS).

- **Efeito da variação do tempo:**

Na Figura 4.17, relaciona-se a influência do tempo de dessilicação na evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção, sendo os tempos estudados de 30, 45 e 60 minutos.

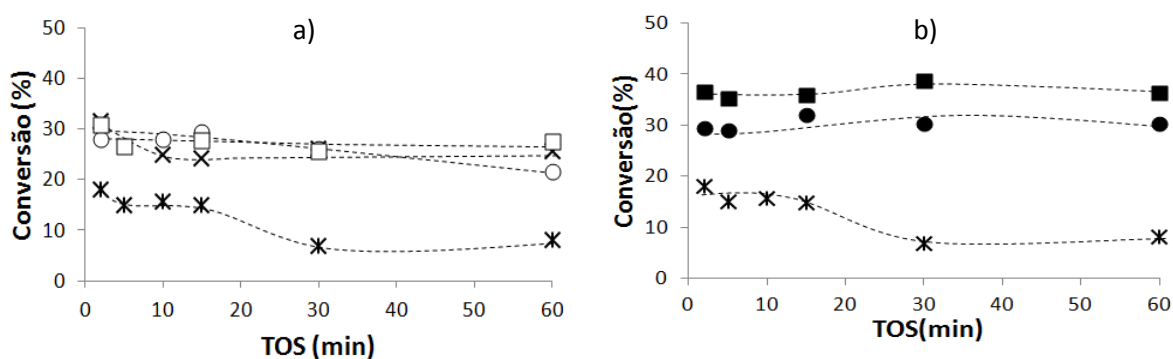


Figura 4.17- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção para a amostra de partida ZSM-5 (✱) e para as amostras dessilicadas a) para uma concentração de NaOH de 0,2M: ZD0,2/30/60 (○); ZD0,2/45/60 (X); ZD0,2/60/60 (□) e b) para uma concentração de NaOH de 0,3M: ZD0,3/30/60 (●); ZD0,3/60/60 (■).

Quando é feita uma comparação a nível do tempo de dessilicação, constata-se que, para uma concentração de hidróxido de sódio de 0,2M, a conversão é semelhante em todos os casos estudados. Por outro lado, para uma concentração mais elevada, há um aumento da conversão com o tempo de dessilicação. De facto, a amostra ZD0,3/60/60 é aquela que sofreu um

tratamento mais severo e, por conseguinte, a que apresenta um maior volume mesoporoso, daí apresentar uma maior conversão para o metilciclohexano. No caso das restantes amostras, o aumento da mesoporosidade com o aumento do tempo de tratamento parece não ser suficiente para melhorar a difusão do metilciclohexano.

- **Efeito da variação da temperatura:**

Na Figura 4.18, apresenta-se o efeito da variação da temperatura de dessilicação, 40 e 60°C, na conversão do metilciclohexano em função do tempo de reacção.

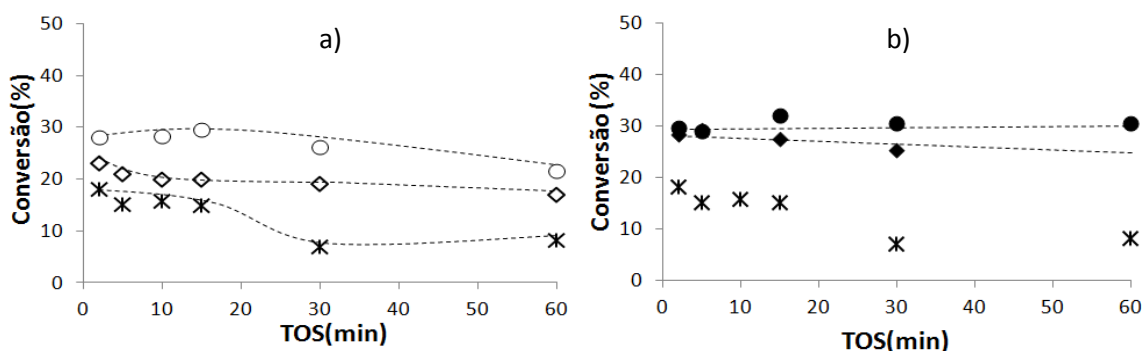


Figura 4.18- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo da temperatura da reacção para a amostra de partida ZSM-5 (✖) e para as amostras dessilicadas a) para uma concentração de NaOH de 0,2M: ZD0,2/30/40 (◇);ZD0,2/30/60 (○) e b) para uma concentração de NaOH de 0,3M: ZD 0,3/30/40 (◆); ZD0,3/30/60 (●).

É possível verificar que, para uma concentração de 0,2M, o desempenho dos catalisadores é tanto mais importante, quanto mais elevada é a temperatura de dessilicação, enquanto que quando a concentração é de 0,3M tem-se comportamentos semelhantes a ambas as temperaturas. No entanto, estes resultados não são justificáveis à luz do volume mesoporoso das amostras, que é muito semelhante para as amostras em que se utilizou uma concentração de 0,2M e muito menor no caso da amostra ZD0,3/30/60 que para a amostra ZD0,3/30/40 (Capítulo 4.1.4.).

- **Efeito da variação da concentração:**

Na Figura 4.19, relaciona-se o desempenho dos catalisadores zeolíticos no que respeita à conversão do metilciclohexano com a variação da concentração de hidróxido de sódio, tendo sido usadas concentrações de hidróxido de sódio de 0,2M e 0,3M.

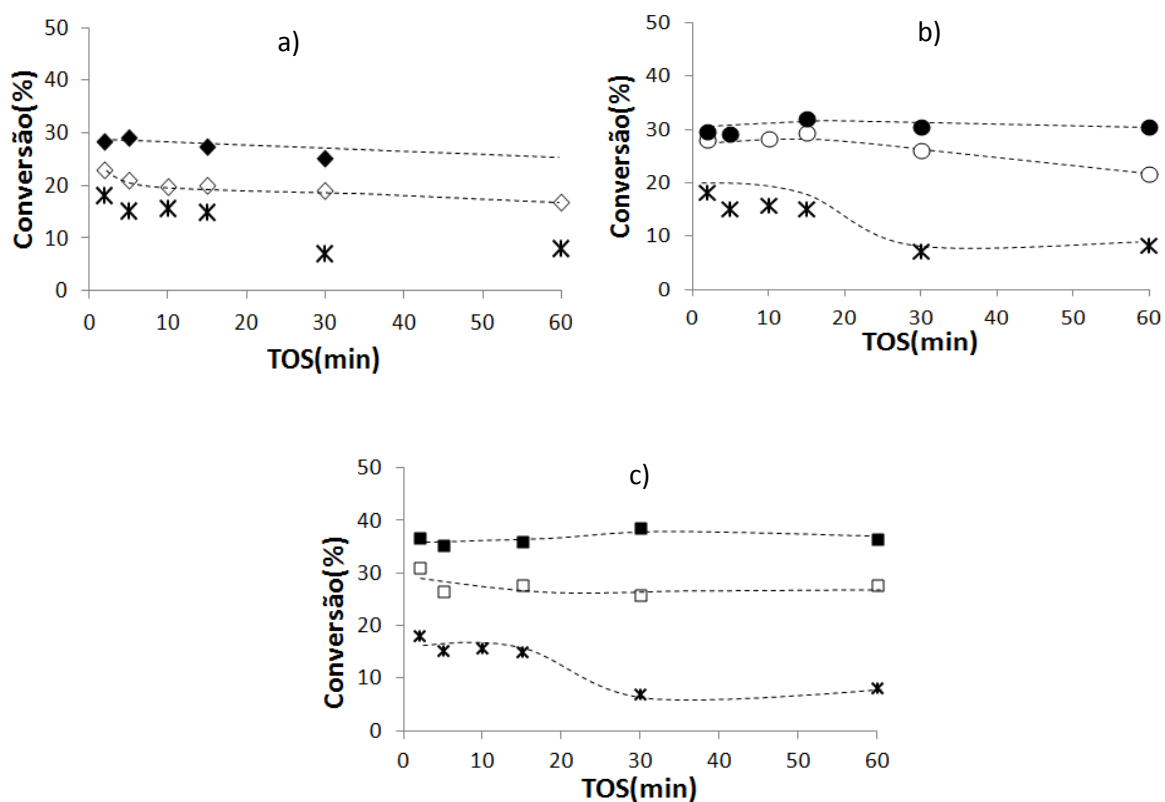


Figura 4.19- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo da concentração da base para a amostra de partida (X) ZSM-5 e para as amostras dessilicadas: a) ZD0,2/30/40 (◇); ZD0,3/30/40 (◆); b) ZD0,2/30/60 (○); ZD0,3/30/60 (●); c) ZD0,2/60/60 (□); ZD0,3/60/60 (■).

De acordo com as curvas, observa-se que, para todas as amostras, quanto maior a concentração de NaOH utilizada, maior a conversão do metilciclohexano. Isto porque, quanto maior é a concentração utilizada no tratamento alcalino, maior é o volume mesoporoso gerado e, portanto, maior a acessibilidade do metilciclohexano aos centros ácidos.

4.2.5.2. Distribuição de produtos

Na Tabela 4.15, está representada a distribuição de produtos após 2 minutos de reacção para duas amostras dessilicadas com conversão semelhante, aproximadamente 28%. Mais uma

vez, não foi possível comparar os resultados com os do zeólito de partida, por não apresentarem os mesmos níveis de conversão.

Tabela 4.15- Selectividade dos produtos após 2 minutos de reacção para as amostras ZD0,2/30/60 e ZD0,3/30/40.

Amostra	ZD0,2/30/60	ZD0,3/30/40
Conversão (%)	28,0	28,4
Produtos Cracking		
Metano	0,3	0,4
Etano	4,6	3,3
Propano	12,8	14,5
Propileno	8,4	5,7
Butanos	6,2	5,7
Butenos	5,6	3,4
Pentanos	0,7	0,8
Pentenos	1,7	0,7
Hexanos	0,4	0,4
Hexenos	0,8	0,4
Heptenos	2,2	0,1
Total	43,8	35,3
Isómeros do metilciclohexano		
	0	0
Aromáticos		
Benzeno	0,04	0,2
Tolueno	15,2	15,1
Xilenos	41,0	49,4
TMB	0	0
Total	56,3	64,7
Razões molares		
O/P	0,77	0,44
iso/n	1,05	0,85

Primeiramente, pode-se observar que não há praticamente alteração da selectividade dos vários produtos pelo facto do grau de dessilicação aumentar. De acordo com os produtos de

cracking formados, observa-se que, a predominância é de produtos propanos, C₃, e butanos, C₄. Também se observa a formação de produtos com 5, 6 e 7 átomos de carbono, embora menor quantidade. Estes compostos resultam das reacções de oligomerização entre espécies adsorvidas e alcenos, formando por esta via compostos de maior peso molecular.

A quantidade nula para a produção de isómeros deve-se ao facto dos isómeros produzidos pela molécula metilciclohexano, como é o caso do dimetilciclopentano, serem demasiado volumosos para se difundir através dos canais destes zeólito, embora estes tenham sofrido um tratamento alcalino. Efectivamente, não foram impostas condições tão severas para que as diferenças, comparativamente à amostra de partida, fossem tão significantes.

Quanto à distribuição dos produtos aromáticos, verifica-se que há uma grande quantidade de tolueno no efluente, resultante da ocorrência de reacções de transferência de H₂ entre as moléculas de metilciclohexano e alcenos, assim como de xilenos, que são produzidos através de transformações secundárias do tolueno.

No que respeita à razão olefinas/parafinas, a qual permite avaliar a preponderância das reacções de transferência de hidrogénio, verifica-se que a amostra ZD0,3/30/40 apresenta uma menor razão olefinas/parafinas. Esta amostra, relativamente à amostra ZD0,2/30/60, apresenta um maior grau de dessilicação, ou seja, um volume mesoporoso maior. Pelo facto de esta reacção ser bimolecular, quanto maior o espaço disponível, maior a sua ocorrência, e, logo, mais baixa a razão molar olefinas/parafinas, uma vez que vão existir mais parafinas no efluente.

Quanto à razão molar ramificados/lineares, $\frac{(i-C_4+i-C_5)}{(n-C_4+n-C_5)}$, que está relacionada com o espaço disponível dentro dos poros do catalisador, isto é com o tamanho dos poros, observa-se que ambas as amostras apresentam o mesmo valor. Isto não corresponde ao que se observa para o n-heptano, em que tem um aumento desta razão com o aumento do volume mesoporoso. Contudo, neste caso, o próprio metilciclohexano, por ser uma molécula volumosa, poderá impedir a difusão dos compostos ramificados, não havendo qualquer benefício da dessilicação.

4.2.6. Transformação do metilciclohexano com fenol- Efeito da dessilicação:

4.2.6.1. Actividade e desactivação

Tal como no caso da transformação do n-heptano, também para o caso do metilciclohexano, foi estudada a influência da presença do fenol sobre as propriedades dos catalisadores dessilicados, comparando com o resultado para a amostra de partida. Nas Figuras 4.20-4.24, apresenta-se a evolução da conversão ao longo do tempo de reacção, na presença e ausência de fenol, para todas as amostras.

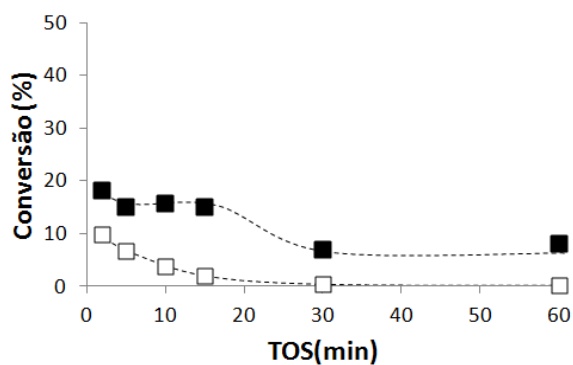


Figura 4.20- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção para a amostra de partida ZSM-5 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).

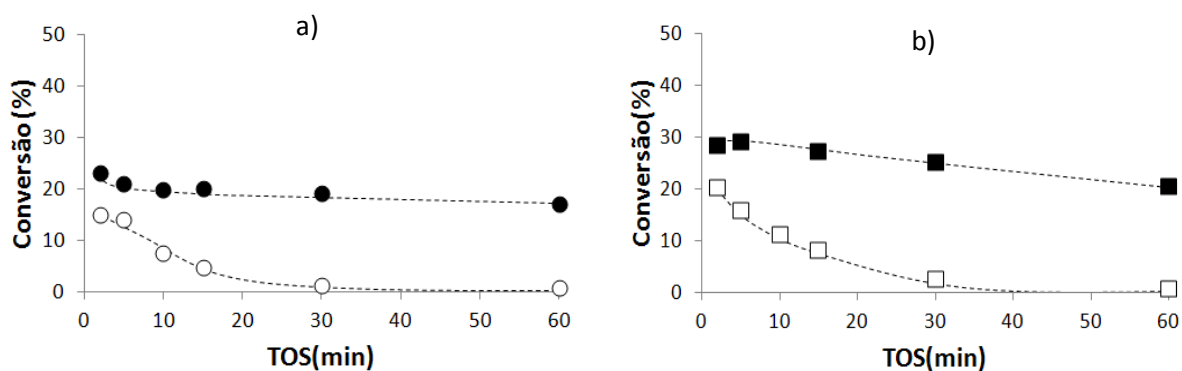


Figura 4.21- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção para as amostras dessilicadas a) ZD0,2/30/40; b) ZD0,3/30/40 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).

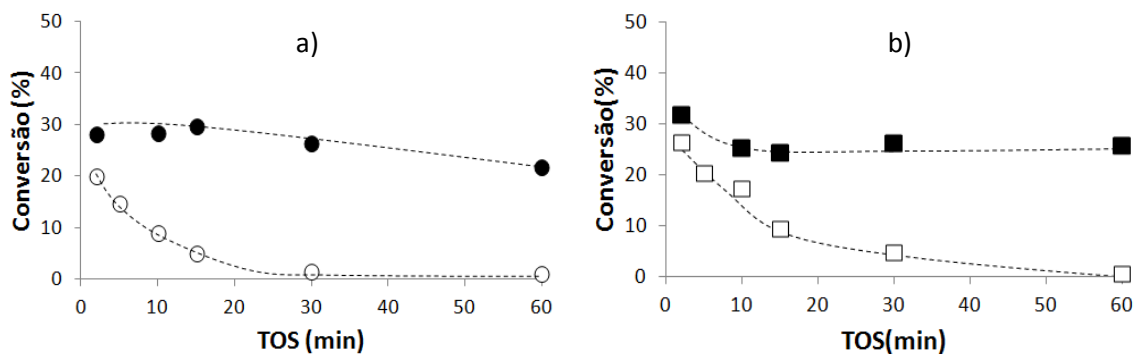


Figura 4.22- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção para as amostras dessilicadas a) ZD0,2/30/60; b) ZD0,2/45/60 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).

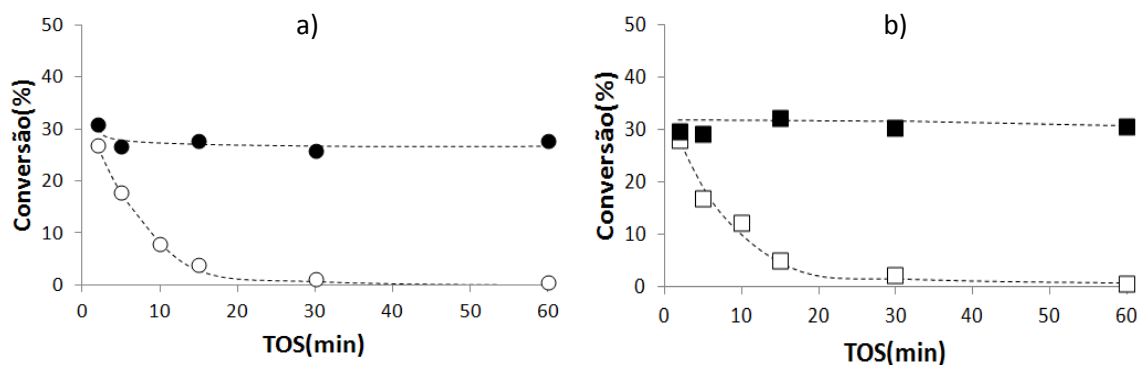


Figura 4.23- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção para as amostras dessilicadas a) ZD0,2/60/60; b) ZD0,3/30/60 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).

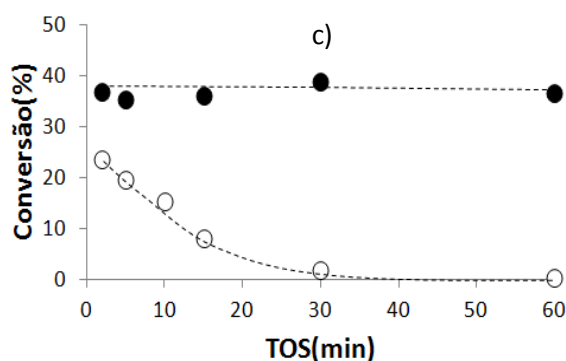


Figura 4.24- Evolução da conversão do metilciclohexano ao longo do tempo da reacção para a amostra dessilicada ZD0,3/60/60 sem o efeito do fenol (símbolos fechados) e com o efeito do fenol (símbolos abertos).

Da análise das Figuras 4.20-4.24, observa-se que, à semelhança do que foi verificado para o n-heptano, o fenol provoca uma perda adicional de actividade, qualquer que seja a amostra. Esta inicia-se logo aos 2 minutos de reacção, levando a uma desactivação praticamente total dos catalisadores, após 60 minutos de reacção. No entanto, é possível constatar que o efeito do fenol é diferente consoante a amostra.

Na Tabela 4.16, apresenta-se a quantidade de carbono na presença e ausência de fenol após 60 minutos de reacção, verificando-se que o conteúdo de carbono na presença de fenol é maior do que na ausência deste, o que se deve à adsorção do fenol nos centros ácidos do catalisador juntamente com as moléculas de coque provenientes da transformação do metilciclohexano.

Tabela 4.16- Quantidade de carbono na presença e ausência de fenol, após 60 minutos de reacção.

Amostra	Ausência Fenol	Presença Fenol
ZSM-5	1,19	4,98
ZD0,3/30/60	1,33	4,47

De forma a melhor comparar o efeito do fenol, foram calculadas as perdas de actividade relativa para a amostra de partida e para as amostras dessilicadas, tal como foi anteriormente feito para o n-heptano (Capítulo 4.2.3.1.). Estes valores estão apresentados na Tabela 4.17, para os tempos inicial e final:

Tabela 4.17- Perda de actividade relativa para a transformação de metilciclohexano devido ao efeito do fenol.

Perda de actividade relativa (%)		
Amostra	TOS (2 minutos)	TOS (60 minutos)
ZSM-5 partida	45	99
ZD0,2/30/40	36	95
ZD0,3/30/40	29	96
ZD0,2/30/60	29	96
ZD0,2/45/60	17	98
ZD0,2/60/60	13	98
ZD0,3/30/60	5	98
ZD0,3/60/60	36	99

Para o tempo inicial (2 minutos), verifica-se que o impacto da molécula fenólica para o zeólito de partida é muito maior do que para o caso dos zeólitos dessilicados.

Constata-se, também, que à medida que os tratamentos vão sendo cada vez mais severos, ou seja à medida que o grau de dessilicação vai aumentando, o efeito desactivante adicional resultante da presença do fenol vai-se tornando, gradualmente, menos pronunciado, até se atingir um mínimo para a amostra ZD0,3/30/60. Isto pode ser justificado pelo facto dos tratamentos efectuados com condições mais severas resultarem num desenvolvimento mais acentuado da mesoporosidade. Nestas condições, o metilciclohexano irá aceder aos centros activos mais facilmente, mesmo na presença de fenol. No entanto, quando se utilizam concentrações e tempos de tratamento mais elevados, como é o caso da amostra ZD0,3/60/60, esta tendência inverte-se, havendo um aumento da perda de actividade relativa inicial devida ao fenol. Isto porque a um aumento muito acentuado do volume mesoporoso, poderá estar associada uma maior retenção das moléculas de fenol no interior da estrutura, reduzindo o efeito positivo da dessilicação na difusividade do metilciclohexano. Ainda assim, esta perda de actividade relativa inicial é menor do que a verificada para o zeólito de partida.

Quanto à perda de actividade no final da reacção, aos 60 minutos, é possível verificar que esta é praticamente de 100% para todas as amostras. Aos 60 minutos de reacção, a

quantidade de fenol adsorvida e de coque formado é tão grande que vai impedir a difusão do metilciclohexano, não existindo qualquer efeito benéfico do aumento da mesoporosidade.

Comparando o estudo do *cracking* de metilciclohexano com o do n-heptano, o caso do metilciclohexano é mais afectado pela presença do fenol, pois é verificada uma perda de actividade relativa maior no início da reacção para todas as amostras. Portanto, este impacto causado pela molécula oxigenada na actividade do zeólito é dependente do tipo de hidrocarboneto. Sendo o n-heptano uma parafina linear, contrariamente ao metilciclohexano que é um nafteno, é evidente que este último apresenta maiores restrições difusionais na presença de materiais carbonosos depositados, o que conduz a uma menor acessibilidade do metilciclohexano aos centros ácidos.

4.2.6.2. Efeito do fenol na porosidade e estimativa da quantidade de fenol acumulado

Na Tabela 4.18, apresenta-se uma comparação dos resultados obtidos pela adsorção de N₂ na presença e ausência de fenol após 60 minutos de reacção, com o intuito de avaliar o impacto do fenol sobre a porosidade dos zeólitos.

Tabela 4.18- Comparação dos resultados da adsorção de N₂ na presença e ausência de fenol, após 60 minutos de reacção.

Amostra	Ausência de fenol			Presença de fenol		
	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	A _{ext} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	A _{ext} (m ² /g)
ZSM-5 partida	0,120	0,022	17	0,063	0,010	7
ZD0,3/30/60	0,116	0,037	27	0,036	0,021	10

Pela análise da Tabela 4.18, constata-se que, na presença de fenol, tanto para o zeólito de partida como para o dessilicado, ocorre uma diminuição do volume microporoso, do volume mesoporoso e da área de superfície externa, relativamente à ausência de fenol, sendo esta bastante acentuada para ambas as amostras.

Tal como no n-heptano, na Tabela 4.19, apresenta-se uma estimativa da quantidade de fenol adsorvida após 60 minutos de reacção, para o zeólito de partida e para o zeólito dessilicado considerado como óptimo, tendo esta sido calculada quer a partir do volume

microporoso, quer da percentagem de carbono, pela diferença dos valores obtidos com e sem o fenol na alimentação.

Tabela 4.19- Quantidade de fenol acumulado após 60 minutos de reacção.

Amostra	Fenol acumulado (mmol/g)	
	V _{micro}	% Carbono
ZSM-5 partida	0,565	0,281
ZD0,3/30/60	0,794	0,537

A Tabela 4.19 mostra que, para ambas as amostras analisadas, as quantidades de fenol calculadas pela adsorção de N₂ são superiores às calculadas pela quantidade de carbono, o que evidencia que a desactivação na presença do composto fenólico, para além de ser derivada ao envenenamento directo dos centros ácidos por fenol, também se deve ao bloqueio dos poros. No entanto, este efeito é mais evidente no caso do zeólito ZSM-5 de partida, o que induz que a amostra dessilicada reduz ligeiramente o efeito de bloqueio de poros. No entanto, isto não é suficiente para haver uma redução da perda de actividade relativa após 60 minutos de reacção, uma vez que para ambas as amostras esta é de cerca de 100%.

4.2.6.3. Distribuição dos produtos

Pelo facto de, no caso do metilciclohexano, as conversões na presença de fenol para as amostras dessilicadas serem muito diferentes umas das outras, não houve a possibilidade de as comparar.

5. Conclusões

Neste trabalho, avaliou-se a capacidade de resistência do zeólito ZSM-5 à presença de compostos fenólicos, quando sujeito a tratamentos de dessilicação. Para isso, diversas amostras foram preparadas com diferentes graus de dessilicação e testadas cataliticamente nas transformações do n-heptano e do metilciclohexano, tendo estas sido realizadas na presença de fenol, numa tentativa de simular o co-processamento das cargas tradicionais de FCC e dos bio-óleos hidrotratados.

As conclusões obtidas com este trabalho foram, em primeiro lugar adquiridas pela caracterização efectuada ao zeólito de partida e aos zeólitos dessilicados. Sendo o zeólito ZSM-5 de partida um zeólito com uma razão Si/Al baixa, verificou-se que a dessilicação efectuada apenas conduz a uma remoção ligeira tanto de silício como de alumínio, a qual aumenta com a severidade do tratamento alcalino. No entanto, apesar de ligeira, a dessilicação foi suficiente para originar um aumento do volume mesoporoso e da área de superfície externa, tendo-se observado que a microporosidade e a cristalinidade das amostras permaneceram praticamente inalteradas.

A partir dos testes catalíticos realizados recorrendo às transformações do n-heptano e do metilciclohexano, constatou-se que a dessilicação resulta num aumento de conversão para ambos os reagentes, pelo facto de melhorar a difusão das moléculas no interior da estrutura e, portanto, a sua acessibilidade aos centros activos do catalisador, estando este aumento de conversão dependente da temperatura e tempo de tratamento, bem como da concentração da solução básica utilizada.

Na presença de fenol, qualquer que seja a molécula modelo utilizada, ocorre uma desactivação adicional dos catalisadores desde os primeiros instantes da reacção, acentuando-se o efeito ao longo do tempo de reacção. Contudo, o impacto negativo do fenol sobre a actividade está dependente do grau de dessilicação e do tipo de hidrocarboneto presente na alimentação, principalmente no que respeita ao início da reacção. Para o n-heptano, foi possível diminuir, relativamente à amostra de partida, em cerca de 90% o efeito desactivante inicial induzido pelo fenol com um nível de dessilicação não muito acentuado, enquanto, para o metilciclohexano, apenas foi possível obter um efeito idêntico aumentando a severidade do tratamento alcalino. De facto, um aumento da mesoporosidade traduz-se numa melhoria da difusão, mas por outro lado também pode ser responsável por um aumento da quantidade de fenol adsorvida e, por conseguinte, por uma maior redução do número de centros ácidos mais fortes no início da reacção. Isto vai ter um impacto maior para a transformação do n-heptano, a qual é extremamente dependente da acidez, do que para o metilciclohexano, cujo impacto do fenol está

principalmente relacionado com a diminuição da difusão das moléculas de metilciclohexano no interior da estrutura do zeólito. Após 60 minutos de reacção, obtiveram-se efeitos idênticos do fenol para todas as amostras, não havendo qualquer benefício da dessilicação sobre a actividade dos catalisadores.

No entanto, apesar de existir uma redução significativa da influência do fenol nos instantes iniciais da reacção com a geração de mesoporosidade, a dessilicação efectuada não afectou a selectividade de forma característica do zeólito ZSM-5, uma vez que as razões conversão-metilciclohexano/conversão-n-heptano (0.5-0.8), iso/n (0.5-1) e olefinas/parafinas (0.5-1) se mantiveram idênticas para todas as amostras.

Assim, este trabalho permitiu verificar que é viável aumentar a resistência do zeólito ZSM-5 aos compostos fenólicos através da geração de mesoporosidade por dessilicação, principalmente para tempos curtos de reacção, sem comprometer a selectividade de forma deste zeólito. Conclui-se, portanto, que a utilização no processo de FCC, o qual apresenta tempos de reacção curtos, de aditivos à base de ZSM-5 dessilicado, aquando da utilização de bio-óleos, poderá traduzir-se numa redução do impacto dos compostos fenólicos sobre o mesmo, sem reduzir a sua selectividade de forma.

6. Bibliografia

- [1] G. W. Huber, A. Corma, Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass, *Sustainable Fuels*, 46,(2007),7185
- [2] J. A. Melero, J. Iglesias, A. Garcia, Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges, *Energy Environmental Science*, 5,(2012),7393
- [3] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma: Synthesis of Transportation Fuels from Biomass, Chemistry, Catalysts and Engineering, *Chemical Reviews*, 106,(2006),4047-4052
- [4] D. Nyko,J. Luiz Faria Garcia,A. Yabe Milanez,F. Brollo Dunham, A corrida tecnológica pelos biocombustíveis de segunda geração: uma perspectiva comparada, *BNDES Setorial*, 32, 16
- [5] J. D. Rocha, J.M. Pérez, L.A.B. Cortez, Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de Biomassa, Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool, (2004),1
- [6] B.Delmon, G.F.Froment, P.Grange, Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions, Elsevier, Amsterdam, 1999
- [7] Q. Bu, H. Lei, A. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis, *Bioresource Technology*, 124, 2012, 470-477
- [8] F. de Miguel Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, N.W.J. Way, C.J. Schaverien, J.A. Hogendoorn, Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units,*Applied Catalysis B:Environmental*, 96,(2010),57-58
- [9] E. Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation, *Applied Catalysis A*, 199, (2000), 147-190
- [10] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon,Influence of the Support of CoMo Sulfide catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules, *Journal of Catalysis*, 154, (1995), 288-289
- [11] A.A.A. Lappas, S. Bezergianni, I.A. Vasalos, Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes, *Catalysis Today*, 145, (2008), 55-56
- [12] G. Fogassy, N.Thegarid, G.Toussaint, A.C. Veen, Y. Sehuurman, C. Mirodatos, Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units, *Applied Catalysis B: Environmental*, 96, (2010), 476-478
- [13] I. Graça, J.M. Lopes, H.S. Cerqueira, M. F. Ribeiro: Bio-oils Upgrading for Second Generation Biofuels, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 52, (2012), 275-287
- [14] I. Graça, Influence of oxygenated compounds on the properties of FCC Catalysts, Tese de doutoramento, (2010), IST/UTL

-
- [15] R. Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gulf Professional Publishing, Woburn, 2000
- [16] M. L. Pinto, Desactivação de catalisadores de “cracking” (FCC), Tese de mestrado, (1995), FEUP-DEQ
- [17] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, Zeólitos Um nanomundo ao serviço da Catálise, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004
- [18] J. C. Groen, J. A. Moulijn and J. Pérez-Ramírez, Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites, Journal Materials Chemistry, 16, (2006), 2122-2126
- [19] J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication, Journal of Physical Chemistry, 108, (2004), 13026-13064
- [20] A.H.Silvestre, E.B.Vieira, L.S.Barreto, Importância dos zeólitos na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc), Revista de divulgação do Projecto Universidade Petrobras e IF Fluminense, 2, (2012), 63-75
- [21] S.M. Csicsery, Catalysis by shape selective zeolites-science and technology, Applied Chemistry, 58, (1986), 841-844
- [22] J.L.Figueiredo, F.R.Ribeiro, Catálise Heterogénea, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007
- [23] F. Plotegher, C. Ribeiro, Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química, Comunicado Técnico, 107, (2009), 1
- [24] J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, Solid State Ionics, 131, (2000), 175-181
- [25] M.Guinest, F.Ramôa Ribeiro, Desactivation and Regeneration of solid catalysts, Imperial College Press, 2011
- [26] H. v. Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, Introduction zeolite science and practice completely revised and expanded edition, Elsevier, Amesterdam, 2001
- [27] B.Xu, C.Sievers, S.B. Hong, R. Prins, J.A. Bokhoven, Catalytic activity of Bronsted acid sites in zeolites: intrinsic activity, rate-limiting step, and influence of the local structure the acid sites, Journal of Catalysis, 244, (2006), 163
- [28] B. Sivasankar, Engineering Chemistry, McGraw-Hill, New Delhi, 2008
- [29] A. Chatterjee, T. Iwasaki, T. Ebina, H. Tsuruya, T. Kanougi, Y. Oumi, M.Kubo, A.Miyamoto, Effects of structural characteristics of zeolites on the properties of their bridging and terminal hydroxyl groups, Applied Surface Science, 130-132, (1998), 555-556

-
- [30] C.Costa, I.P. Dzikh, J. Lopes, F. Lemos, F. Ramôa Ribeiro, Activity-acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Brönsted-type equations, *Journal of Molecular Catalysis A*, 154, (2000), 193
- [31] J.Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals, *Microporous and Mesoporous Materials*, 75, (2004), 41-49
- [32] Ch. Baerlocher, L.B.McCusker,D.H.Olson, *Atlas of zeolites framework types*, Elsevier, Amsterdam, 2007
- [33] P. A. Jacobs, J.A. Martens, *Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites*, Elsevier, 1987, New York
- [34] H.V.Koningsveld, H.V.Bekkum, J.C. Jansen, On the location and disorder of the Tetrapropylammonium (TPA) Ion in Zeolite ZSM-5 with Improved Framework Accuracy, *Structural Science*, 43, (1987), 127
- [35] R.Xu, W.Pang, J.Yu, Q. Huo, J.Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, Wiley, Singapore, 2007
- [36] S.B.C. Pergher, Luiz C.A. Oliveira, A.Smaniotto e Diego I.Petkowicz, Materiais Magnéticos baseados em diferentes zeólitos para remoção de metais em água, *Química Nova*, 28, (2005), 751
- [37] A.A.C.Braga, N.H.Morgon, Descrições estruturais cristalinas de zeólitos, *Química Nova* 30, (2007), 186
- [38] T. F. Degnan: Applications of zeolites in petroleum refining, *Topics in Catalysis*, 13, (2000), 349-350
- [39] B. B. Burger, K. Hass-Santo, M. Hung, J. Weitkamp: Synthesis and Characterization of Aluminum-Rich Zeolite ZSM-5, *Chemical Engineering Technology*, 23, (2000), 322
- [40] T.F. Degnan, G.K. Chitnis, P.H.Schipper, History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil, *Microporous and mesoporous materials*, 35-36, (2007), 245-252
- [41] M.Bjorgen, F.Joensen, M.S. Holm, U.Olsbye, K.Lillerud, S.Svelle, Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment NaOH, *Applied Catalysis A*, 345, (2008), 43-44
- [42] M.A.B. Siddiqui, A.M. Aitani, M.R. Saeed, N.Al-Yassir, S. Al-Khattaf, Enhancing propylene production from catalytic cracking of Arabian light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives, *Fuel*, 90, (2011), 459-460

-
- [43] J. C. Groen, L. A.A. Peffer, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent, *Chemistry*, 11, (2005), 4983-4984
- [44] J.C.Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium, *Microporous and Mesoporous Materials*, 69, (2004), 29-30
- [45] J. C. Groen, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, Alkaline Posttreatment of MFI Zeolites. From Accelerated Screening to Scale-up, *Ind. Chem. Res.*, 46, (2007), 4193
- [46] J. C. Groen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination, *Microporous and mesoporous materials*, 87, (2005), 153-154
- [47] J.S.Jung, J.W.Park, G.Seo, Catalytic Cracking of n-octano over alkali-treated MFI zeolites, *Applied Catalysis A*, 288, (2005), 149-150
- [48] J.C.Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium, *Colloids and Surfaces A*, 241, (2004), 53
- [49] M. Ogura, S.Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, Alkali-treatment technique- new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites, *Applied Catalysis A* , 219, (2001), 33-34
- [50] B.W.Wojciechowski, A.Corma, Catalytic Cracking Catalysts, *Chemistry and Kinetics*, Heinz Heinemann, New York, 1986
- [51] S. Kotre, H. Knozinger, B.C. Gates, The Haag–Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes, *Microporous and mesoporous materials*, 35-36, (2000), 12
- [52] M. Guisnet, J. Gilson, *Zeolites for Cleaner technologies*, Imperial College Press, London, 2002
- [53] A. Corma, A.V. Orchillés, Current views on the mechanism of catalytic cracking, *Microporous and mesoporous materials*, 35-36, (2000), 21
- [54] G. Giannetto, S. Sansare, M. Guisnet, Influence of acid site densities on the mode of alkane cracking, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, (1986), 1303
- [55] B.A. Williams, S. M. Babitz, J.T. Miller, R.Q. Snurr, H.H. Kung, The roles of acid strength and pore diffusion in the enhanced cracking activity of steamed Y zeolites, *Applied Catalysis A*, 177, (1999), 161-175
- [56] J. F. Knifton, J. R. Sanderson, P. E. Dai, Olefin oligomerization via zeolite catalysis, *Catalysis Letters*, 28, (1994), 223-224

-
- [57] C.M.R.Carneiro, T.C.Santana, J.F.Padilha, Avaliação de reacções modelo para indexação de seletividade para transferência de hidrogénio em craqueamento catalítico de derivados de petróleo, VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação científica, (2009)
- [58] M.Guineest, P.Magnoux, Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration, *Catalysis Today*, 36, (1997), 477-478
- [59] P. Forzatti, L.Lietti, Catalyst deactivation, *Catalysis Today*, 52, (1999), 165-173
- [60] C.H.Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A*, 212, (2001), 17-20
- [61] E. F. Lucas, B. G. Soares, E. Monteiro, Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica, E-papers Serviços Editoriais, Brasil, 2001
- [62] F. R. Ribeiro, Zeolites: Science and Technology, Kluwer academic publishers, Alcabideche, 1983
- [63] A.W. Chester, E. G. Derouane, Zeolite Characterization and Catalysis, Springer, New York, 2001
- [64] S. Kulprathipanja, Zeolites in industrial separation and Catalysis, Wiley-VHC, Weinheim, 2010
- [65] J. Cejka, H.V. Bekkum, Zeolites and ordered mesoporous materials: Progress and prospects 157, *Studies in surface science and catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 2005
- [66] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today* 41, (1998), 209-213
- [67] S. Lowell, J. E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, particle technology series, Kluwer academic publishers, 2004, Netherlands
- [68] S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, *Applied Catalysis A: General*, 174, (1998), 140-141
- [69] P. Hudec, A. Smiesková, Z. Zidek, P. Schneider, O. Solcová, Determination of microporous structure of zeolites by t-Plot Method- State-of-the-Art, *Studies in Surface Science and Catalysis* 142, (2002), 1587
- [70] J. Sun, Pore size distribution model derived from a modified DR equation and simulated pore filling for nitrogen adsorption at 77K, *Carbon* 40, (2002), 1051-1053

-
- [71] A.Corma, J.Planelles, F.Tomás, The influence of branching isomerization on the product distribution obtained during cracking of n-heptane on acidic zeolites, *Journal of catalysis*, 94, (1985), 445, 451
- [72] R.A. van Santen, P.W.N.M.van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill, *Catalysis: An Integrated Approach*, Elsevier, 1999, Amsterdam.
- [73] B. W. Wojciechowski, A. Corma, *Catalytic Cracking: Catalysts, Chemistry and Kinetics*, Chemical Industries, New York, 1986
- [74] A. Corma, J.B.Monton, A.V.Orchilles, Cracking of n-heptane on a HZSM-5 zeolite, the influence of acidity and pore structure, *Applied Catalysis*, 16, (1985), 65-67
- [75] G. Caeiro, P.Magnoux, J.M.Lopes, F.R.Ribeiro, Deactivating effect of quinoline during the methylcyclohexane transformation over H-USY zeolite, *Applied Catalysis A:General*, 292, (2005),189
- [76] A.Corma, F.Mocholi, V.Orchilles, G.S.Skocmer, R.J. Madon, Methylcyclohexane and methylcyclohexene cracking over zeolite Y catalysts, *Applied Catalysis*, 67, (1991), 307-310